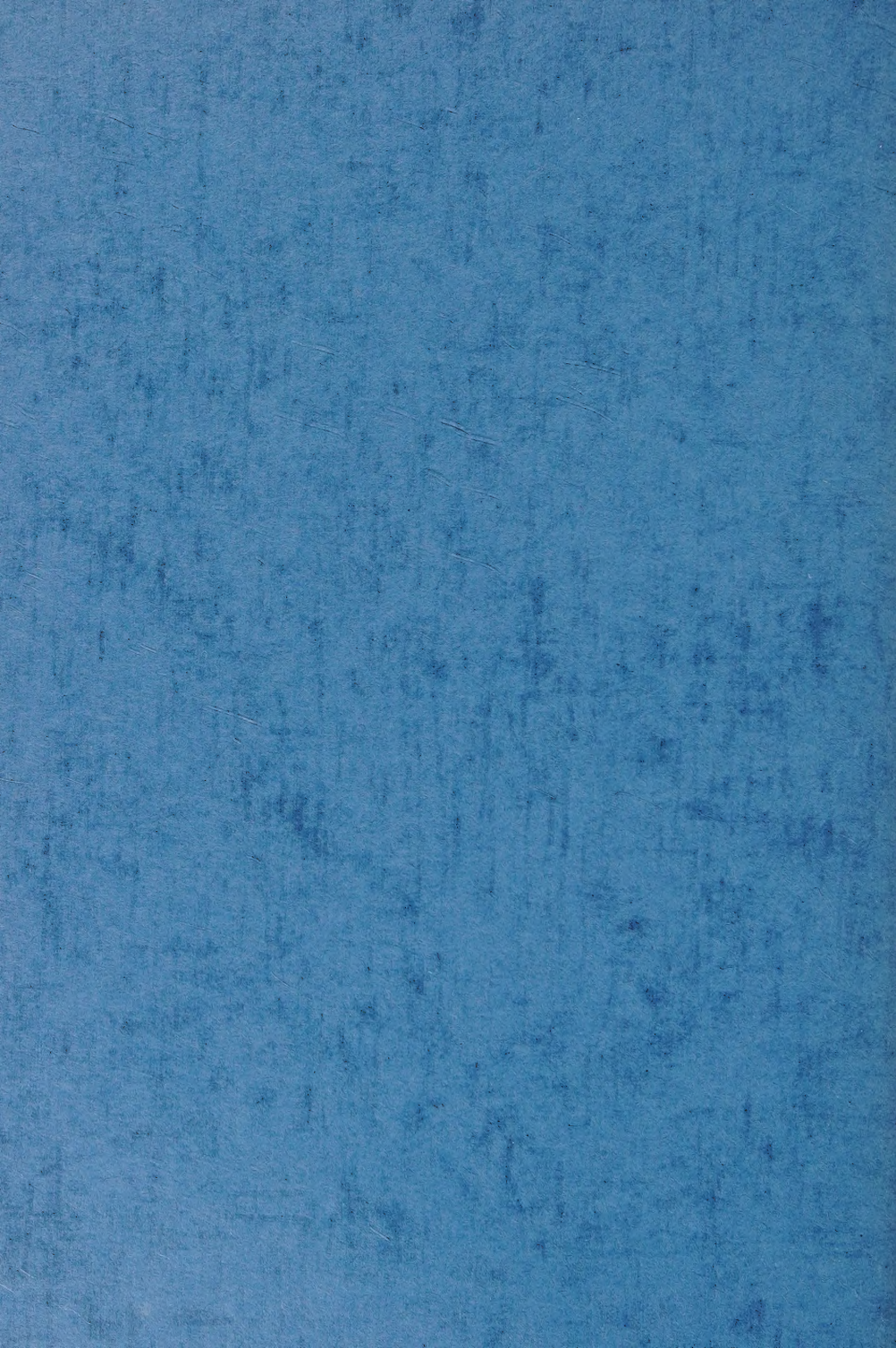


**Hochdruck-Synthesen und -Phasenumwandlungen
binärer, ternärer und quaternärer Chalkogenide
mit Elementen der III. Hauptgruppe**

Heinz-Joachim Hübner

1975





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551905_0023

Hochdruck-Synthesen und -Phasenumwandlungen binärer,
ternärer und quaternärer Chalkogenide mit Elementen der

III. Hauptgruppe

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Heinz-Joachim Hübner
aus
Kronberg

München

1975



1. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. K.-J. Range

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Armin Weiss

Tag der mündlichen Prüfung: 5. August 1975

Meinen Eltern gewidmet

Diese Arbeit wurde von Oktober 1972 bis Juni 1975 unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. Klaus-Jürgen Range am Institut für anorganische Chemie der Universität München angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer gilt mein Dank für eine Vielzahl von Rat-schlägen sowie sein stetig förderndes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung von Sachmitteln.

Für die Gewährung eines Promotions-Stipendiums nach dem Graduierten-förderungsgesetz bin ich zu Dank verpflichtet.

Der Bayerischen Akademie der Wissenschaften danke ich für die Bereit-stellung von Rechenzeit an der Rechananlage Telefunken TR-440 des Leibniz-Rechenzentrums München.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Inhaltsübersicht.....	11
A <u>Einleitung</u>	15
B 1. <u>Hochdruck-Synthesen quaternärer Halogenidchalkogenide vom Typ AB_2XY_3</u>	18
B 1.1. Problemstellung	18
B 1.2. Hochdruckversuche an den quaternären Indiumverbindungen	20
B 1.2.1. Einphasige Reaktionsprodukte und röntgenographische Charakterisierung	22
B 1.2.1.1. Zinkblendephase und Strukturvarianten	22
B 1.2.1.2. Spinelle und Strukturvariante	25
B 1.2.1.3. Defekt-NaCl-Phasen	32
B 1.2.1.4. Diskussion und Strukturbeschreibung	33
B 1.2.2. Mehrphasige Reaktionsprodukte	36
B 1.2.3. Thermische Stabilität der Hochdruckverbindungen	39
B 1.3. Hochdruckversuche an den quaternären Galliumverbindungen	41
B 1.4. Diskussion der Hochdrucksynthesen und Versuch einer systematischen Deutung	41
B 2. <u>Untersuchung an ternären Normaldruckphasen der Söchiometrie AB_2X_4</u>	48
B 2.1. $MnIn_2Te_4$	48
B 2.1.1. Darstellung und Charakterisierung	48
B 2.1.2. Ergebnisse der röntgenographischen Strukturuntersuchung	49
B 2.1.3. Diskussion	52

	Seite
B 2.2. MnGa_2Se_4	54
B 2.2.1. Darstellung und Charakterisierung	54
B 2.2.2. Ergebnisse der röntgenographischen Strukturuntersuchung	55
B 2.2.3. Diskussion	56
B 2.3. MnGa_2Te_4	58
B 2.3.1. Darstellung und Charakterisierung	58
B 2.3.2. Ergebnisse der röntgenographischen Strukturuntersuchung	58
B 2.3.3. Diskussion	61
B 3. <u>Diskussion zu den Zinkblende-Ordnungsvarianten der</u> <u>Stöchiometrie AB_2X_4</u>	63
B 3.1. Raumgruppen- und Symmetriebetrachtungen	63
B 3.2. Unterscheidende Stabilitätskriterien	66
B 3.2.1. Bindungsverhältnisse	67
B 3.2.2. Elektrostatische Abstoßungskräfte	68
B 3.3. Die tetragonale Verzerrung	70
B 4. <u>Hochdruck-Phasenumwandlungen einiger einheitlicher Normal-</u> <u>druckmodifikationen</u>	73
B 4.1. Kubische Hochdruckphasen des Al_2S_3 und Al_2Se_3 mit Defekt- Spinellstruktur	73
B 4.2. Hochdruckphasen des $\text{CuInAl}_4\text{Se}_8$ und $\text{AgInAl}_4\text{Se}_8$ mit Spinellstruktur .	76
B 4.3. Kubische Hochdruckphase des CuIn_5Te_8	78
C <u>Anhang</u>	81
C 1. Experimentelles	81
C 1.1. Darstellung der Ausgangsverbindungen	81
C 1.2. Hochdruckapparaturen	81
C 1.2.1. Belt-Apparatur	81

	Seite
C 1.2.1.1. Aufbau	81
C 1.2.1.2. Druck- und Temperaturmessung	84
C 1.2.2. Zweitempelapparatur	85
C 1.2.2.1. Aufbau	85
C 1.2.2.2. Druck- und Temperaturmessung	87
C 1.3. Differentialkalorimetrie	88
C 2. Röntgenographische und rechnerische Methoden	90
C 2.1. Pulvertechnik	90
C 2.1.1. Indizierung und Gitterkonstantenbestimmung	91
C 2.1.2. Bestimmung der Dichte und der Zahl der Formeleinheiten	91
C 2.1.3. Bestimmung und Berechnung der relativen Reflexintensitäten	92
C 2.1.4. Intensitätenkorrekturen	93
C 2.2. Einkristalltechnik	94
C 3. Tabellen zur Auswertung der Röntgendiagramme	95
C 4. Literaturverzeichnis	121

Inhaltsübersicht

Bei Hochdrucksynthesen bis zu Drücken von 40 kbar konnten in einer modifizierten Beltapparatur aus binären Ausgangsverbindungen $AX + B_2Y_3$ eine Reihe von Verbindungen der Stöchiometrie AB_2XY_3 erstmals dargestellt werden ($A = Cu, Ag$; $B = In, Ga$; $X = Cl, Br, J$; $Y = S, Se, Te$) (Tab. 1).

Tab. 1: Übersichtsschema zu den quaternären Halogenidchalkogeniden AB_2XY_3

Verbindung AB_2XY_3	Raum- gruppe	Gitterkonstante(n) ($\text{\AA}$) *)	Strukturtyp
$AgIn_2JTe_3$	$F\bar{4}3m$	$a = 6,274(2)$	Defekt-Zinkblende
$CuIn_2BrSe_3$	$I\bar{4}$	$a = 5,768(7); c = 11,54(1)$	Defekt-Chalkopyrit
$CuIn_2ClTe_3$	"	$6,178(3); 12,356(5)$	"
$CuIn_2BrTe_3$	"	$6,179(2); 12,358(4)$	"
$CuIn_2JTe_3$	"	$6,173(5); 12,35(1)$	"
$AgIn_2ClS_3$	$Fd\bar{3}m$	$a = 10,846(8)$	Spinell
$AgIn_2BrS_3$	"	$10,84(1)$	"
$AgIn_2ClSe_3$	"	$11,351(6)$	"
$AgIn_2BrSe_3$	"	$11,346(6)$	"
$CuIn_2JSe_3$	"	$11,404(4)$	spinellähnliche kubische Hochdruck- phase
$AgIn_2ClTe_3$	$Fm\bar{3}m$	$a = 6,030(1)$	Defekt-NaCl
$AgIn_2BrTe_3$	"	$6,039(1)$	"

*) Standardabweichung der letzten Stelle in Klammern

Zusammen mit den bereits bekannten Hochdruck- und Normaldruckphasen von $CuIn_2BrSe_3$, $CuIn_2JSe_3$ und $AgIn_2JSe_3$ ^{28,60} wurden diese röntgenographisch mit Pulverdaten aufgeklärt und charakterisiert. Neben kubischen Zinkblende-, Spinell- und NaCl-Phasen trat hierbei eine bisher noch nicht bekannte tetragonale Struktur (Defekt-Chalkopyrit) auf, in der eine der Kationenpunktlagen des Chalkopyrits statistisch unterbesetzt ist.

An den einheitlichen Hochdruckphasen konnten Homologiebeziehungen aufgezeigt werden. Ihre Stabilität wurde bei Raumtemperatur in Temperversuchen und differentialkalorimetrisch untersucht.

Bei Umsetzungen aus den binären Komponenten $AX + B_2Y_3$, die nicht zu einheitlichen Verbindungen führten, konnten drei verschiedene Reaktionswege beobachtet werden.

Anhand der gefundenen Reaktionsweisen von $AX + B_2Y_3$ wurden Stabilitätskriterien für Verbindungen der Stöchiometrie AB_2XY_3 erarbeitet. Unter Verwendung der Elektro-negativitäten und der Kovalenzradien konnte ein Diagramm erstellt werden, in dem die unterschiedlichen Strukturen in verschiedenen Bereichen auftraten. Im unteren Druckbereich wird die Bildung einheitlicher zinkblendeähnlicher Phasen zusätzlich durch raumchemische Bedingungen eingeschränkt. An diesen Stabilitätskriterien wurde die Möglichkeit weiterer stabiler Phasen der Stöchiometrie AB_2XY_3 mit anderen Elementen diskutiert.

Konnten die Hochdruckversuche bei der Stöchiometrie AB_2X_4 ($A = \text{Mn, Cu}$; $B = \text{In, Ga}$; $X = \text{S, Se, Te}$) keine einheitlichen Syntheseprodukte liefern, so entstanden doch drei neue Normaldruckphasen (Tab. 2).

Tab. 2: Übersicht zu den Normal-Druckphasen AB_2X_4

Verbindung AB_2X_4	Raum- gruppe	Gitterdimensionen *)	Strukturtyp
MnIn_2Te_4	$I\bar{4}2m$	$a = 6,191(2) \text{ \AA}; c = 12,382(3) \text{ \AA}$	MnIn_2Te_4
MnGa_2Se_4	$I\bar{4}$	$5,676(2) \text{ \AA}; 10,760(3) \text{ \AA}$	Thiogallat
MnGa_2Te_4	mono- klin	$8,477(7) \text{ \AA}; 48,32 (4) \text{ \AA}$ $\beta = 89,5^\circ$	komplizierte, zinkblendeähn- liche Über- struktur

*) Standardabweichung der letzten Stelle in Klammern

Die Verbindungen wurden durch direkte Synthese aus den Elementen bei 800°C dargestellt. Ihre Strukturen können von der Zinkblende abgeleitet werden. MnIn_2Te_4 kristallisiert in einer neuen Ordnungsvariante für Defektzinkblendephase, welche wegen der gleichen Anordnung der Lücken in engem Zusammenhang mit den CdGa_2S_4 - und

β - Cu_2HgJ_4 -Strukturtypen steht; jedoch sind die beiden Kationen statistisch über die besetzten Tetraederplätze verteilt.

In der verdoppelten Zinkblendezelle des MnGa_2Se_4 ordnen sich die Kationen nach dem CdGa_2S_4 -Modell.

MnGa_2Te_4 kristallisiert in einer komplizierten, zinkblendeähnlichen Überstruktur, die bisher nicht restlos aufgeklärt werden konnte.

Das häufige Auftreten der Zinkblendestruktur und ihrer Ordnungsvarianten bei den Stöchiometrien AB_2X_4 veranlaßte zu einer ausführlichen Diskussion. Die bisher bekannten Strukturen mit einfacher und verdoppelter Zinkblendezelle wurden beschrieben und durch systematischen Symmetrieabbau ihrer Raumgruppen miteinander verknüpft. Die Frage nach dem Auftreten der unterschiedlichen Strukturen wurde unter Berücksichtigung der Bindungsenergien (Anpassung der Bindungslängen; Verzerrung der Tetraederkoordinationen) und Abstoßungsenergien (elektrostatische Kationen-Kationen-Wechselwirkung) für verschieden geladene A- und B-Kationen diskutiert.

Die bei geordneten Strukturen auftretenden unterschiedlichen Achsverhältnisse c/a wurden am "Modell der starren Ionen" anhand stereometrischer Überlegungen untersucht. Für Strukturmodelle der Verbindungen CdGa_2S_4 und β - Cu_2HgJ_4 konnte die tetragonale Verzerrung in Beziehung zu den Kovalenzradien von A und B gesetzt werden.

Phasenumwandlungen einiger bei Normaldruck strukturell näher charakterisierter Verbindungen konnten bei Drücken bis 60 kbar beobachtet werden. Dabei entstanden aus wurtzit- und zinkblendeverwandten Strukturen entsprechende, höher koordinierte Chalkogenide, deren Strukturen und Phasenstabilitäten genauer untersucht wurden (Tab. 3).

Tab. 3: Übersicht zu den Hochdruckumwandlungen einiger Chalkogenide mit Elementen der III. Hauptgruppe

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstante ($\text{\AA}$)	Strukturtyp der Hochdruckphasen
Al_2S_3	Fd3m	$a = 9,94$	Defekt-Spinell
Al_2Se_3	"	10,45	"
$\text{CuInAl}_4\text{Se}_8$	"	10,56	Spinell
$\text{AgInAl}_4\text{Se}_8$	"	10,69	"
CuIn_5Te_8	$\text{F}\bar{4}3\text{m}$	6,08	kubische Hochdruckphase

A Einleitung

Ein chemischer Reaktionsablauf ist durch die drei unabhängigen thermodynamischen Größen Temperatur, Konzentration und Druck bestimmt. Der Einfluß von Temperatur und Konzentration auf die Chemie der Festkörper wird schon seit langem untersucht. Demgegenüber ist die Hochdruckchemie fester Stoffe ein verhältnismäßig junges Arbeitsgebiet. Dies liegt nicht etwa daran, daß die Bedeutung des Druckes in der Festkörperchemie übersehen wurde, sondern ist auf experimentelle Einschränkungen zurückzuführen. Wegen der geringen Kompressibilität fester Stoffe benötigt man sehr hohe Drücke, deren Erzeugung lange Zeit mit Schwierigkeiten verbunden war. Pionierarbeiten auf dem Gebiet der modernen Hochdruckforschung leisteten vor allem G. TAMMANN^{79,80} und P.W. BRIDGMAN⁸. Allerdings waren erst Anfang der fünfziger Jahre im Zusammenhang mit der erfolgreichen Hochdrucksynthese künstlicher Diamanten die apparativen Voraussetzungen für die routinemäßige Erzeugung höchster Drücke im Laboratorium gegeben. Seither steigt die Zahl der Veröffentlichungen über Hochdruckuntersuchungen von Jahr zu Jahr. Die überwiegende Zahl dieser Arbeiten beschäftigt sich mit physikalischen und geologischen Problemen. In der vorliegenden Arbeit erschlossen sich für die Strukturchemie durch den gezielten Einsatz hoher Drücke folgende Anwendungsmöglichkeiten:

1. Die Variation des thermodynamischen Parameters Druck läßt die Verschiebung chemischer Gleichgewichte zu. Es können Verbindungen synthetisiert werden, die mit den üblichen Verfahren unter Normaldruck bisher nicht erhalten werden konnten.
2. Strukturumwandlungen bei hohen Drücken ermöglichen es, von einer Verbindung mehrere Modifikationen zu erhalten. Durch Vergleich mit ähnlichen Verbindungen lassen sich neue Aufschlüsse über Homologiebeziehungen gewinnen.

Aus der Sicht des präparativen Festkörperchemikers ist das bis heute vorliegende experimentelle Material allerdings immer noch lückenhaft. Nur wenige Verbindungsklassen sind so eingehend untersucht worden, daß eine systematische Anwendung des Reaktionsparameters Druck möglich ist. Das liegt teilweise daran, daß die Kristallstrukturen vieler Hochdruckphasen nicht bekannt sind. Hier wirkt sich besonders nachteilig aus, daß nur wenige Hochdruckphasen bei Atmosphärendruck metastabil sind und mit den üblichen Methoden strukturell charakterisiert werden können. In diesen Fällen kann die Struktur der Hochdruckphase nur durch Beugungsexperimente unter hohem

Druck bestimmt werden. Obwohl vor allem die röntgenographischen Verfahren bei Druck in den letzten Jahren weit entwickelt worden sind, bereiten Strukturbestimmungen hier auch heute noch große Schwierigkeiten. Diese rühren daher, daß die Züchtung und Untersuchung von Einkristallen unter Druck nur selten gelingt. Bei der Untersuchung von Pulvern kommt zu den üblichen Einschränkungen hinzu, daß die Röntgenintensitäten durch Textureffekte stark verfälscht sein können.

Aus den vorstehenden Bemerkungen ergeben sich die Gesichtspunkte, die für die Auswahl des eigenen Untersuchungsmaterials entscheidend waren:

1. Es sollte eine große Gruppe Verbindungen untersucht werden, innerhalb derer wichtige Parameter, wie die Atomgröße oder die Elektronegativität, über einen weiten Bereich variieren.
2. Es sollte geprüft werden können, inwieweit sich Erkenntnisse aus früheren Untersuchungen über Phasenumwandlungen unter hohen Drücken auf die Hochdrucksynthese neuer Verbindungen anwenden lassen.
3. Die zu erzeugenden Phasen sollten im experimentell gut zugänglichen Bereich bis etwa 80 kbar zu erwarten sein.
4. Die neu gebildeten Hochdruckphasen sollten bei Atmosphärendruck metastabil sein, um eine eingehende Untersuchung bei Normalbedingungen zu ermöglichen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich deshalb mit Hochdruckuntersuchungen an verschiedenen Chalkogeniden, die die genannten Voraussetzungen nahezu ideal erfüllen. Ihre Mittelstellung bezüglich der Elektronegativität befähigt sie zur Ausbildung einer Vielzahl von Strukturtypen mit unterschiedlichem Bindungscharakter. Wenn dabei das Kationen/Anionen-Verhältnis kleiner als eins ist, lassen sich diese Strukturen im allgemeinen von dichtest gepackten Anionengittern ableiten. Im einzelnen wurden dabei Verbindungen aus den Stöchiometrien B_2X_3 , AB_2X_4 , AB_5X_8 , $AB'B_4X_8$ und AB_2XY_3 ausgewählt. Die untersuchten Kationen-Anionen-Kombinationen sind der Tabelle 4 zu entnehmen.

Tab. 4: Stöchiometrien der untersuchten Verbindungen

Stöchiometrie	A	B	X	Y
B_2X_3		Al	S, Se	
AB_2X_4	Cu, Mn	In, Ga	S, Se, Te	
AB_5X_8	Cu	In	Te	
$AB'B_4X_8$	Cu, Ag	In, Al	Se	
AB_2XY_3	Cu, Ag	In, Ga	Cl, Br, J	S, Se, Te

B 1. Hochdruck-Synthesen quaternärer Halogenidchalkogenide vom Typ AB_2XY_3

(A = Cu, Ag; B = In, Ga; X = Cl, Br, J; Y = S, Se, Te)

B 1.1. Problemstellung

Indium und Gallium bevorzugen in Verbindungen mit den Elementen Schwefel, Selen und Tellur tetraedrisch koordinierte Strukturen. Die binären Verbindungen der Stöchiometrie B_2Y_3 leiten ihre Strukturen in der Mehrheit von der Zinkblende bzw. komplizierten Überstrukturen ab (Tab. 5).

Tab. 5: Bisher bekannte Strukturen von Indium- und Gallium-Chalkogeniden der Stöchiometrie B_2Y_3

Elemente	S	Se	Te
Ga	Wurtzit ¹⁸ bzw. Zinkblende mit Überstrukturen ^{19,22,24}	Zinkblende mit Überstrukturen ^{19,22}	Zinkblende mit Überstrukturen ^{19,22,49}
In	Spinell α, β ^{20,85}	Zinkblende mit Überstrukturen ^{7,27,45,56} hexagonale Struktur ^{42,75}	Zinkblende ⁸⁶ bzw. Zinkblende mit Überstrukturen ^{20,90}

Bei der Untersuchung ternärer Chalkogenide, die sich von ihnen ableiten, führt ein Einbau von wenigen Molprozent Kupfer- oder Silberchalkogenid zu einfachen Zinkblendevarianten²³.

In gleicher Weise lassen sich durch den Einbau der verschiedensten Kationensorten in wechselnden Molgehalten eine Vielzahl von chemisch ähnlichen Verbindungen synthetisieren. Diese sind recht eingehend und systematisch untersucht worden^{21,23,25,50,84}.

Dagegen zeigte es sich, daß ein heterogenes Anionengitter bisher nur in wenigen Fällen stabilisiert werden konnte. Gerade diese Verbindungen versprechen aber in technischer Hinsicht interessante physikalische Eigenschaften zu bergen, wie elektrische und magnetische Messungen an einigen Halogenidchalkogeniden gezeigt haben^{2,37,38,44,67,69}.

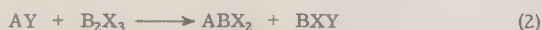
In diesem Zusammenhang wurde der Einfluß der Halogenide des Kupfers und Silbers auf die binären Chalkogenide nach dem Reaktionsschema



untersucht.

Dabei konnten die Verbindungen $CuIn_2BrSe_3$, $CuIn_2JSe_3$ und $AgIn_2JSe_3$ durch Erhitzen der binären Ausgangskomponenten auf ca. $500^\circ C$ in evakuierten Glasampullen erhalten werden²⁸; sie haben einfache Zinkblendestrukturen mit statistischer Verteilung auf Kationen- und Anionengitterplätzen.

Weitere Darstellungen quaternärer Halogenidchalkogenide mit Elementen der III. Hauptgruppe bereiten Schwierigkeiten, weil in den Glasampullen und bei den zur Umsetzung benötigten hohen Temperaturen Konkurrenzreaktionen wie



häufig begünstigt werden.

Dabei sublimiert die flüchtigere Komponente BXY an den kälteren Teil des Reaktionsgefäßes ab. Dieser Reaktionsablauf wurde quantitativ für die Darstellung der gemischten ternären Chalkogenidhalogenide BXY genutzt^{29,30,31,32,71}.

Andere Schwierigkeiten bei der Darstellung ergeben sich nach HAHN bei verschiedenen koordinierten Ausgangskomponenten. Daß $AgCl$ und $AgBr$ mit den erwähnten binären Chalkogeniden keine einheitlichen, quaternären Phasen bildet, wird damit erklärt, daß beide Verbindungen im oktaedrisch koordinierten $NaCl$ -Typ kristallisieren und die Tendenz der Chalkogenide zur Ausbildung von zinkblendartigen Strukturen nicht genügend "Unterstützung" findet²⁸.

Deshalb ergeben sich für die Darstellung neuer quaternärer Halogenidchalkogenide folgende Gesichtspunkte:

1. In dem allseitig abgeschlossenen, gasphasenfreien Reaktionsraum einer modifizierten Beltapparatur (siehe Abschnitt C 1.2.1.) sollte es möglich sein, auch bei erhöhten Temperaturen ein Absublimieren der BXY-Phasen und damit die Konkurrenzreaktion (2) zu unterbinden. Unter diesen Bedingungen kann man für eine Umsetzung der

tetraedrisch koordinierten Indium- und Galliumchalkogenide mit den Kupfer(I)halogeniden und AgJ - wenn also beide Ausgangsverbindungen zinkblendartige Strukturen besitzen - einheitliche quaternäre Verbindungen erwarten.

2. Für zahlreiche Beispiele ist bekannt, daß die bei Normaldruck vorwiegend tetraedrisch koordinierten binären, ternären und quaternären Chalkogenide unter höheren Drücken in höher koordinierte Phasen übergehen⁶¹. In Fällen, in denen keine stabilen tetraedrisch koordinierten Verbindungen zu erwarten sind, sollte es daher in der Beltapparatur unter hohen Drücken möglich sein, direkt zu einheitlichen, quaternären, höher koordinierten Hochdruckphasen zu gelangen: beim $\text{CuIn}_2\text{BrSe}_3$ und $\text{AgIn}_2\text{JSe}_3$ konnte bereits eine Umwandlung von einer Zinkblende- in eine Hochdruck-Spinellphase aufgezeigt werden⁶⁰.

B 1.2. Hochdruckversuche an den quaternären Indiumverbindungen

Für die Hochdrucksynthesen wurden äquimolare Mengen der binären Komponenten AX (A = Cu, Ag; X = Cl, Br, J) und B_2Y_3 (B = In; Y = S, Se, Te) eingewogen.

Die binären Selenide und Telluride erhielt man durch Verschmelzen und Tempern stöchiometrische Einwaagen der Elemente *) in evakuierten Quarzampullen. Alle übrigen Ausgangsverbindungen waren handelsübliche Präparate **).

Vorversuche am $\text{AgIn}_2\text{JSe}_3$ zeigten, daß es grundsätzlich möglich ist von einem stöchiometrischen Gemisch der binären Ausgangskomponenten in der Beltapparatur direkt zu den bekannten Zinkblende-²⁸ und Spinellphasen⁶⁰ zu gelangen. Dabei erwiesen sich folgende Reaktionsbedingungen im Hinblick auf gut kristallisierte, einheitliche Syntheseprodukte als günstig:

1. Vorbehandlung: Die binären Ausgangsverbindungen wurden sehr intensiv miteinander verrieben und zu zylindrischen Tabletten (3x3 mm) für den Belteinsatz gepreßt.

*) Se; Te 99,5%; pulv. (Merck).

In 99,95%; geschm. (Schuchardt).

**) CuCl; CuBr; CuJ; z.A., (Merck).

AgCl; AgBr; AgJ; z.A., pulv. (Schuchardt).

In_2S_3 , puriss., pulv. (Fluka).

2. Temperatur: Die Versuchstemperatur betrug 500°C ; bei tieferen waren die Umsetzung nicht vollständig, wohingegen höhere Temperaturen schlecht kristallisierte Präparate zur Folge hatten. Ein kurzes Vortempeln bei höheren Temperaturen bis 1000°C war ohne Einfluß auf die Endprodukte.
3. Druck: Die Ausgangskomponenten wurden bei eingestellter Versuchstemperatur zunächst auf einen Druck von 5 kbar gebracht; dieser sollte in erster Linie ein allseitig gasdichtes Abschließen der Reaktionskammer gewährleisten. Die binären Ausgangsverbindungen konnten so vorreagieren und sich weiter homogenisieren. Anschließend wurde der gewünschte Versuchsdruck eingestellt, getempert, auf Raumtemperatur abgeschreckt, entspannt und die Hochdruckproben entnommen. Stellte man sofort höheren Druck ein, war die Umsetzung besonders bei 40 kbar, wohl infolge erschwerter Diffusion, weniger vollständig.
4. Versuchsdauer: Die eingesetzten Preßlinge behandelte man bei 5 kbar etwa 5 Minuten vor. Bei konstantem Enddruck wurde sodann noch 45 Minuten getempert. Diese Zeit genügte, um ein homogenes Endprodukt zu erhalten.

In der angegebenen Weise wurden dann die einzelnen Stöchiometrien systematisch bei Drücken von 5, 20 und 40 kbar untersucht. 5 und 40 kbar stellten dabei den mit der Apparatur erzeugbaren Druckbereich dar; die untere Grenze ist wegen des dichten Abschlusses des Pyrophylliteinsatzes nach außen und die obere durch die Belastbarkeit der Stempelwerkzeuge gegeben. Mit 20 kbar ist noch ein mittlerer Druckbereich herausgegriffen worden.

Einzelne, von diesen Parametern abweichende Versuche zeigten nur geringfügige Änderungen an den Endprodukten gegenüber den entsprechenden, naheliegenden Bedingungen.

Die stets mikrokristallinen Hochdruckproben wurden dann anhand von GUINIER-Pulveraufnahmen untersucht. Dabei konnten einige einheitlich indizierbare Phasen gefunden werden.

B 1.2.1. Einphasige Reaktionsprodukte und röntgenographische Charakterisierung

Die Gemische der binären Ausgangsverbindungen zeigten unter Druck verschiedene chemische Reaktionsabläufe. In einigen Fällen reagierten sie zu den erwarteten einheitlichen Phasen ab.



Diese waren von grauschwarzer Farbe und die Bruchflächen der kompakten Proben mit zunehmendem Entstehungsdruck von matterem Glanz.

B 1.2.1.1. Zinkblendephasen und Strukturvarianten

Es wurden für die Verbindungen $CuIn_2JSe_3$ und $AgIn_2JSe_3$ die bereits bekannten und für $AgIn_2JTe_3$ eine neue analoge, kubische Zinkblendephase gefunden (Tab. 7). Wegen der Eindeutigkeit der Diagramme bereitete die rechnerische Bestätigung keine Schwierigkeiten (Tab. 28-30). Da selbst bei unterschiedlichem Streuvermögen der Ionen keine röntgenographischen Hinweise auf eine weitergehende Ordnung gefunden wurden, wurden die entsprechenden Atome statistisch auf die Anionen- und Kationenpunktlagen verteilt.

Dagegen konnten bei dem als reine Zinkblendephase schon bekannten $CuIn_2BrSe_3$ und den Kupferindiumhalogenidtelluriden neben den starken Zinkblendelinien eine Reihe weiterer schwächerer gefunden werden. Bei einer Verdoppelung der kubischen Elementarzelle waren auch diese Interferenzen indizierbar. Das tetragonale Achsverhältnis c/a betrug exakt 2,00.

In der verdoppelten Zinkblendezelle gilt wie in der kubischen, daß alle Kationen tetraedrisch koordiniert sind, wobei auch sterisch bedingte Verzerrungen der Tetraeder toleriert werden. Die Kationen sind ausschließlich von Anionen als nächste Nachbarn umgeben, und umgekehrt. Somit sind in der Zelle maximal acht Anionen und acht Kationen möglich. Durch eine gesetzmäßige Ordnung der verschiedenen Kationen in unterschiedliche Punktlagen wird röntgenographisch eine Überstruktur sichtbar. Die wichtigsten Möglichkeiten einer geordneten Verteilung in der verdoppelten Zinkblendezelle bei zwei verschiedenen Kationen und 25proz. Kationen-Unterschuß sind die Strukturmodelle der Verbindungen $CdGa_2S_4$, $\beta-Cu_2HgJ_4$ und $MnIn_2Te_4$ (Tab. 6).

Tab. 6: Besetzungsschemen für die Stöchiometrie AB_2X_4 in der verdoppelten Zink-blendezeile

Modell nach:	"CdGa ₂ S ₄ "	"β-Cu ₂ HgJ ₄ "	"MnIn ₂ Te ₄ "	Defekt- "CuFeS ₂ "
Raumgruppe:	$I\bar{4}-S_4^2$	$I\bar{4}2m-D_{2d}^{11}$	$I\bar{4}2m-D_{2d}^{11}$	$I\bar{4}2d-D_{2d}^{12}$
Punktlagen + (000, 1/2 1/2 1/2)				
0 0 0	2 B in 2a	2 A in 2a	2/3A+4/3B in 2a	4 B in 4a
0 1/2 1/4	2 B in 2c	4 B in 4d	4/3A+8/3B in 4d	
1/2 0 1/4	2 A in 2d			2 A stat. in 4b
0 0 1/2	Lücke in 2b	Lücke in 2b	Lücke in 2b	
x y z, $\bar{x} \bar{y} \bar{z}$,		8 X in 8i	8 X in 8i	
x $\bar{y} \bar{z}$, $\bar{x} y \bar{z}$,		x = y	x = y	
x y z, $\bar{x} \bar{y} \bar{z}$,	8 X			8 X
y $\bar{x} \bar{z}$, $\bar{y} x \bar{z}$,	in 8g			in 8d y=2z=1/4

Nachdem die Reflexintensitäten mittels eines Graukeils abgeschätzt worden waren, wurden diese mit den berechneten normierten Intensitäten verglichen. Es zeigte sich nun, daß neben der Interferenzbedingung $h + k + l = 2n$ (Innenzentrierung) nur hkl - Reflexe für $2h + l = 4n$ und $l = 2n$ gefunden wurden. Die Auslöschung ist charakteristisch für die Raumgruppe $I\bar{4}2d-D_{2d}^{12}$. Übereinstimmend damit bestätigte das "Defekt"-Chalkopyritmodell auch der Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten (Tab. 31, 32). Indium besetzt die Punktlage 4a vollständig, wohingegen 4b von Kupfer nur zur Hälfte statistisch eingenommen wird. Die acht Anionen auf 8d haben einen Parameter $x = 0,263$, welcher die erwarteten kovalenten Bindungsabstände liefert.

Tab. 7: Kristallographische Daten der kubischen Zinkblendephasen

Verbindungen	CuIn ₂ J Se ₃ *)	AgIn ₂ J Se ₃ *)	AgIn ₂ J Te ₃ *)
Kristallsystem		kubisch	
Raumgruppe		F $\bar{4}3m-T_d^2$	
Achsen [$\text{\AA}$] **)	5,781(1)	5,873(2)	6,274(2)
Anzahl der Formeleinheiten/ /Elementarzelle		1	
Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]			
pyknometrisch	5,5	5,6	5,2
röntgenograph.	5,64	5,75	5,70
Punktlagenbesetzung:			
4a stat. mit		3 Se; 1 J	3 Te; 1 J
4c " "	2 In; 1 Cu	2 In; 1 Ag	
R-Wert	0,076	0,073	0,099
Bindungsabstände [$\text{\AA}$]			
4a - 4c	2,50 ₃	2,54 ₃	2,71 ₇
4a - 4a; 4c - 4c	4,08 ₈	4,15 ₃	4,43 ₆
Bindungswinkel	109°28' = idealer Tetraederwinkel		

*) Dargestellt bei 5 kbar und 500°C.

**) Standardabweichung der letzten Stelle in Klammern

Einige sehr schwache Reflexe deuteten an (z.B. 110; 114), daß die Punktlage 4b in 2+2 aufspaltet, daß heißt eine geringfügige Ordnung in Kupfer und Lücke nach Thiogallat eingetreten sein müßte.

Wie die weitaus schwächeren Überstrukturreflexe der Verbindungen CuIn₂BrSe₃ und CuIn₂JSe₃ schon andeuteten, wurde rechnerisch für diese eine noch geringere Ordnung der Kationen gefunden; sie verteilen sich weitgehend statistisch auf die beiden Kationen-Punktlagen (siehe Tab. 5). Der Anionen-Parameter wurde auf dem idealen Wert von

0,250 belassen, damit sich gleiche Bindungslängen zu den fast statistisch besetzten Kationen-Punktlagen ergeben.

Einige auffallend breite Reflexe mit ungerader l-Indizierung (z.B. 101, 103) ließen bei den Defekt-Chalkopyriten auf eine Fehlordung in Richtung der tetragonalen c-Achse schließen. Beim Vergleich mit einem Graukeil konstanter Strichbreite wurden diese Reflexe deshalb auch zu schwach abgeschätzt.

Bei den Kupferhalogenidchalkogeniden unterscheiden sich die Gitterkonstanten kaum von den a-Achsen der tetragonal-pseudokubischen im Chalkopyrit-Typ kristallisierenden Verbindungen CuInSe_2 und CuInTe_2 ²³ ($a = 5,785 \text{ \AA}$, bzw. $6,167 \text{ \AA}$). Für das Vorliegen einer homogenen quaternären Phase spricht allerdings die einheitliche Indizierbarkeit der Pulveraufnahmen, da bei Hochdruckreaktion mit den verwendeten Elementen erfahrungsgemäß keine röntgenamorphen Produkte entstehen. Außerdem unterscheiden sich die quaternären von den ternären Phasen durch die Anwesenheit einiger weiterer Überstrukturlinien, welche in der Chalkopyrit-Raumgruppe nicht auftreten dürften. Daß die ternären Chalkopyritphasen neben anderen auftreten und erkannt werden können, bestätigen die Temperreaktionen (siehe Abschnitt B 1.2.3.).

Dagegen sind die Diagramme der Silberpräparate eindeutiger. AgInSe_2 und AgInTe_2 kristallisieren ebenfalls im Chalkopyrit-Typ, aber mit c/a-Achsverhältnissen von 1,916 und 1,962. Beim $\text{AgIn}_2\text{JSe}_3$ und $\text{AgIn}_2\text{JTe}_3$ liegen jedoch einfache, kubische Zinkblendegitter vor.

B 1.2.1.2. Spinelle und Strukturvariante

Bei 20 kbar wurden für die Silberseleverbindungen und bei 40 kbar für die Sulfide $\text{AgIn}_2\text{ClS}_3$ bzw. $\text{AgIn}_2\text{BrS}_3$ kubisch indizierbare Phasen gefunden, deren Abfolge und Intensitäten der Reflexe eine Spinellstruktur wahrscheinlich machten. Die Berechnungen an den Intensitäten - abgeschätzt mit Strichgraukeil, keine Absorptionskorrektur - bestätigten diese Vermutung (Tab. 35-39). Die Anionen besetzen in der Raumgruppe $\text{Fd}3\text{m}$ die Punktlage 32e. Wie die ermittelten Parameter zeigen, weicht die Anordnung deutlich von einer idealen kubisch dichtesten Packung ab. Die insgesamt 24 Kationen verteilen sich über die Punktlagen 8a (Tetraederlücken) und 16d (Oktaederlücken). Allerdings war eine eindeutige Zuordnung der Kationen Silber und Indium zu Tetraeder- oder Oktaederplätzen wegen des praktisch gleichen Streuvermögens mit röntgenographischen

Methoden allein nicht möglich. Es wurde deshalb angenommen, daß sich das d^{10} -Kation $Ag^{\oplus}$ mit seiner ausgeprägten Neigung zu tetraedrischer Koordination vollständig auf der Punktlage 8a befindet und somit in den Spinellen die Normalverteilung der Kationen vorliegt (Tab. 9 und 10).

Die ansonsten sehr scharfen Reflexe bei den Spinellen waren beim $AgIn_2BrS_3$ sehr breit, was offensichtlich auf ausgeprägte Fehlorderungen zurückzuführen ist.

Nicht alle für die Spinell-Raumgruppe zulässigen Reflexe (für hkl: $h+k, k+l = 2n$; für Okl: $k+l = 4n$) konnten bei der Kupferverbindung $CuIn_2JSe_3$ (20 kbar) gefunden werden. Neben den ungeraden Indizierungen mit h (bzw. k, l) $= 2n + 1$ traten nur gerade für $h(k, l) = 4n + 2$ oder $4n$ auf. Diese Auslöschungsregel gilt in der Spinell-Raumgruppe $Fd3m-O_h^7$ zunächst nur für die 16- und 8zähligen, nicht aber die höherzähligen Punktlagen. In der Raumgruppe $Fd3c-O_h^8$ weist die Bedingung $h(k, l) = 4n + 2$ oder $4n$ eine vergleichbare 32zählige Punktlage auf, allerdings nur für eine ideale kubisch dichteste Anionenpackung (Parameter $x = 3/8$). Trotzdem ist diese Raumgruppe für die Modellbeschreibung nicht geeignet, da dann die beobachteten Reflexe $h(k, l) = 2n + 1$ nicht erklärt werden können. Deshalb wurde die Struktur in der Spinell-Raumgruppe beschrieben, wobei für den Parameter x von 32e ein Wert von ca. $3/8$ eingesetzt werden muß.

Das normale und das inverse Spinell-Besetzungsschema brachte allerdings dann nur eine schlecht Übereinstimmung der beobachteten mit den berechneten Reflexen. Wie die Betonung der Zinkblendestrukturlinien auf den Pulveraufnahmen vermuten ließ, lieferte eine Besetzung weiterer Tetraederlücken anstelle der Oktaederlücken (16d) eine bessere Angleichung. Für die Kationenbesetzung wurden deshalb noch die Punktlagen 8b und 48f herangezogen; diese umfassen mit 8a alle in einer kubisch dichtesten Packung verfügbaren 64 Tetraederlücken der Spinellzelle, also auch die einer vergleichbaren Zinkblendephase.

Das beste Modell für die Verbindung $CuIn_2JSe_3$ ergab sich schließlich bei einer Besetzung von 32e durch die Anionen; der Parameter von 0,377 wich nur unwesentlich von dem idealen Wert von $3/8$ ab. Die Hälfte der Oktaederlücken wurden mit Indium statistisch besetzt. Die drei tetraedrisch koordinierten Punktlagen (8a, 8b, 48f) wurden zu ca. 20% von den restlichen Indium- und Kupferatomen statistisch besetzt (Tab. 11).

Bei den Syntheseversuchen am $\text{CuIn}_2\text{JSe}_3$ zeigte es sich, daß die Darstellungsbedingungen schwierig zu reproduzieren waren. Es konnte nicht geklärt werden, ob dies mit der Kationenverteilung im Zusammenhang steht oder ob andere Einflüsse dafür verantwortlich sind.

Tab. 8: Kristallographische Daten der tetragonalen Zinkblendephase

Verbindung	$\text{CuIn}_2\text{ClTe}_3^{**})$	$\text{CuIn}_2\text{BrTe}_3^{**})$	$\text{CuIn}_2\text{JTe}_3^{**})$	$\text{CuIn}_2\text{BrSe}_3^{**})$
Kristallsystem	tetragonal			
Raumgruppe	$I\bar{4}-S_4^2$			
Achsen ^{***)} a	6,178(3)	6,179(2)	6,173(5)	5,767(7)
[Å] c	12,356(6)	12,358(4)	12,35 (1)	11,54 (1)
Achsverhältnis c/a	2,000			
Anzahl der Formeleinheiten/ /Elementarzelle	2			
Dichte $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$				
pyknometrisch	5,0	5,2	5,4	5,2
röntgenograph.	5,01	5,32	5,67	5,28
Punktgruppenbesetzung				
2a und 2c mit	je 2 In		je 1,6 In	je 1,5 In
2b und 2d mit	je 1 Cu		je 1 Cu + 0,4 In	je 1 Cu + 0,5 In
8g stat. mit	6 Te; 2 Cl	6 Te; 2 Br	6 Te; 2 J	6 Te; 2 Br
Parameter x =	0,263	0,263	0,250	0,250
y = 2z =	0,250	0,250	0,250	0,250
R-Wert	0,100	0,121	0,096	0,085
Bindungsabstände [Å]				
2a - 2c(2a); 2b - 2d(2b)				
2a - 2b; 2c - 2d	4,36 ₉	4,36 ₉	4,36 ₅	4,07 ₈
2a(2c) - 8g; 2b(2d) - 8g	2,72 ₂ ; 2,63 ₀	2,72 ₃ ; 2,63 ₀	2,67 ₃	2,49 ₇
8g - 8g	4,25 ₆ ; 4,31 ₃ ; 4,42 ₆ ; 4,48 ₈	4,25 ₇ ; 4,31 ₄ ; 4,42 ₇ ; 4,48 ₅	4,36 ₅	4,07 ₈
Bindungswinkel				
$8g \angle 2a, 8d \angle 2b$ $2c, 2d$	106°40'; 112°20'		109°28'	
$8g \angle 2a(2c)$ $2b(2d)$	109°30'		109°28'	
$2b(2d) \angle 8g$ $8g$	2 x 108°00'; 4 x 110°10';		109°28'	
$2a(2c) \angle 8g$ $8g$	4 x 108°50'; 2 x 110°10'		109°28'	

^{**)} Dargestellt bei 5 kbar und 500°C.

^{***)} Standardabweichung der letzten Stelle in Klammern

Tab. 9: Kristallographische Daten der Thiospinelle

Verbindung	AgIn ₂ ClS ₃ *)	AgIn ₂ BrS ₃ *)
Kristallsystem	kubisch	
Raumgruppe	Fd3m-O _h ⁷	
Achsen [$\text{\AA}$](**))	10,846(8)	10,84(1)
Anzahl der Formeleinheiten/ /Elementarzelle	8	
Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]		
pyknometrisch	4.7	5,3
röntgenograph.	4.86	5.36
Punktlagenbesetzung:		
8a mit	8 Ag	
16d mit	16 In	
32e stat. mit	24 S; 8 Cl	24 S; 8 Br
Parameter x =	0,387	0.386
R-Wert	0,096	0.121
Atomabstände [$\text{\AA}$]		
8a-8a; 16d-16d	4,70 ₅ ; 3,84 ₂	4,69 ₄ ; 3,83 ₃
8a-16d	4.50 ₅	4.49 ₄
8a-32e; 16d-32e	2,57 ₈ ; 2,59 ₃	2.55 ₄ ; 2,59 ₆
32e-32e	3,47 ₃ ; 3,85 ₁ ; 4,21 ₁	3,49 ₅ ; 3,83 ₉ ; 4.16 ₉
Bindungswinkel		
8a $\angle$ ^{32e} 32e	109°28' = idealer Tetraederwinkel	
16d $\angle$ ^{32e} 32e	84°10'	84°40'
32e $\angle$ ^{16d} 16d	95°40'	95°10'
32e $\angle$ ^{16d} 8a	121°10'	121°30'

*) Dargestellt bei 40 kbar und 500°C.

**)) Standardabweichung der letzten Stelle in Klammern

Tab. 10: Kristallographische Daten der Selenospinell

Verbindung	$\text{AgIn}_2\text{ClSe}_3^{*)}$	$\text{AgIn}_2\text{BrSe}_3^{*)}$	$\text{AgIn}_2\text{JSe}_3^{*)}$
Kristallsystem		kubisch	
Raumgruppe		$\text{Fd}\bar{3}\text{m}-\text{O}_h^7$	
Achsen [$\text{\AA}$]**)	11,351(6)	11,346(6)	11,377(4)
Anzahl der Formeleinheiten/ /Elementarzelle		8	
Dichte [g/cm^3]			
pyknometrisch	5,4	5,9	6,1
röntgenograph.	5,54	5,95	6,33
Punktlagen- besetzung:			
8a mit		8 Ag	
16d mit		16 In	
32e stat. mit	24 Se; 8 Cl	24 Se; 8 Br	24 Se; 8 J
Parameter x =	0,383	0,382	0,384
R-Wert	0,128	0,095	0,105
Bindungsabstände [$\text{\AA}$]			
8a-8a; 16d-16d	4,91 ₅ ; 4,01 ₃	4,91 ₃ ; 4,01 ₁	4,92 ₆ ; 4,02 ₂
8a - 16d	4,70 ₆	4,70 ₄	4,71 ₇
8a - 32e	2,61 ₅	2,59 ₄	2,64 ₁
16d - 32e	2,75 ₀	2,75 ₉	2,74 ₆
32e - 32e	3,75 ₆ ; 4,01 ₈ ; 4,27 ₀	3,78 ₇ ; 4,01 ₅ ; 4,23 ₆	3,73 ₃ ; 4,02 ₈ ; 4,31 ₂
Bindungswinkel			
8a $\angle$ $\begin{smallmatrix} 32e \\ 32e \end{smallmatrix}$	$109^028' = \text{idealer Tetraederwinkel}$		
16d $\angle$ $\begin{smallmatrix} 32e \\ 32e \end{smallmatrix}$	86°10'	86°40'	85°40'
32e $\angle$ $\begin{smallmatrix} 16d \\ 16d \end{smallmatrix}$	93°40'	93°20'	94°10'
32e $\angle$ $\begin{smallmatrix} 16d \\ 8a \end{smallmatrix}$	122°00'	123°00'	122°10'

*) Dargestellt bei 20 kbar und 500°C.

**) Standardabweichung der letzten Stelle in Klammern

Tab. 11: Kristallographische Daten der spinellähnlichen kubischen Hochdruckphase $\text{CuIn}_2\text{JSe}_3^*)$

Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$\text{Fd}\overline{3}\text{m}-\text{O}_h^7$
Achsen [$\text{\AA}$]**)	11,404(4)
Anzahl der Formeleinheiten/ Elementarzelle	8
Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	
pyknometrisch	5,7
röntgenograph.	5,88
Punktlagenbe- setzung:	
8a stat. mit	1,66 In
8b stat. mit	1,66 In
16d stat. mit	7,84 In
32e stat. mit	24 Se; 8 J
Parameter	0,377
48f stat. mit	8 Cu, 4,84 In
Parameter	0,246
R-Wert	0,101

*) Dargestellt bei 20 kbar und 500°C.

**) Standardabweichung der letzten Stelle in Klammern

Tab. 12: Bindungsabstände und Winkel der kubischen Hochdruckphase $\text{CuIn}_2\text{JSe}_3$ *)

Atomabstände [$\text{\AA}$]	
8a - 8a; 8b - 8b	4,93 ₈
8a - 8b	2,85 ₁ ; 4,93 ₈
8a(8b) - 16d	4,72 ₈ (2,46 ₉)
8a(8b) - 32e	2,50 ₉ (2,43 ₀)
8a(8b) - 48f	2,80 ₅ (2,89 ₇)
16d - 16d	4,03 ₂
16d - 32e	2,82 ₈
16d - 48f	2,49 ₆
32e - 32e	3,96 ₇ ; 4,03 ₂ ; 4,09 ₆
32e - 48f	2,45 ₇ ; 2,48 ₃
48f - 48f	4,88 ₆ ; 4,93 ₈ ; 4,99 ₀
Bindungswinkel	
8a(8b) $\angle$ $\begin{smallmatrix} 32e \\ 32e \end{smallmatrix}$	109°28' = idealer Tetraederwinkel
16d $\angle$ $\begin{smallmatrix} 32e \\ 32e \end{smallmatrix}$	89°00'
32e $\angle$ $\begin{smallmatrix} 16d \\ 16d \end{smallmatrix}$	91°00'
32e $\angle$ $\begin{smallmatrix} 16d \\ 8a(8b) \end{smallmatrix}$	124°40' (128°00')
48f $\angle$ $\begin{smallmatrix} 32e \\ 32e \end{smallmatrix}$	106°00'; 109°30'; 113°00'

*) Dargestellt bei 20 kbar und 500°C.

B 1.2.1.3. Defekt-NaCl-Phasen

$\text{AgIn}_2\text{ClTe}_3$ und $\text{AgIn}_2\text{BrTe}_3$ ergaben bei 40 kbar kubische Phasen, deren Interferenzbedingungen ($h+k = 2n$; $k+l = 2n$) und Intensitätenabfolge für eine NaCl-Struktur - Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}-\text{O}_h^5$ - charakteristisch waren. Dementsprechend ergab die Rechnung mit den Intensitäten, die wiederum mit dem Graukeil abgeschätzt und ohne Absorptionskorrektur eingesetzt worden waren, eine ausschließlich oktaedrische Koordination der Atome. Es sitzen drei Tellur und ein Halogen statistisch auf 4a und zwei Indium, ein Silber sowie eine Lücke statistisch auf 4b, was auch eine gute Übereinstimmung mit bisher bekannten Bindungslängen brachte (Tab. 13). Eine Besetzung von Tetraederlücken (siehe CuIn_5Te_8 , Abschnitt B 4.3.) kann hier ausgeschlossen werden, weil dafür die Reflexe 111 und 113 zu schwach beobachten werden.

Tab. 13: Kristallographische Daten der Defekt-NaCl-Phasen

Verbindung	$\text{AgIn}_2\text{ClTe}_3^*)$	$\text{AgIn}_2\text{BrTe}_3^*)$
Kristallsystem	kubisch	
Raumgruppe	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}-\text{O}_h^5$	
Achsen [$\text{\AA}$] **)	6,030(1)	6,038(1)
Anzahl der Formeleinheiten/ /Elementarzelle	1	
Dichte [g/cm^3]		
pyknometrisch	5,7	5,9
röntgenograph.	5,74	6,03
Punktlagenbe- setzung:	2 In; 1 Ag	
4a stat. mit		
4b stat. mit	3 Te; 1 Cl	3 Te; 1 Br
R-Wert	0,173	0,165
Atomabstände [$\text{\AA}$]		
4a - 4b	3,01 ₅	3,01 ₉
4a - 4b, 4b - 4b	4,26 ₄	4,27 ₀
Bindungswinkel	$90^\circ = \text{ideale Oktaederkoordination}$	

*) Dargestellt bei 40 kbar und 500°C.

**) Standardabweichung der letzten Stelle in Klammern.

B 1.2.1.4 Diskussion und Strukturbeschreibung

Alle untersuchten Defekt-Zinkblende-Phasen bestehen aus einer kubisch dichtesten Anionenpackung, von denen die eine Hälfte der Tetraederlücken zu 75% statistisch durch die Kationen besetzt ist. Die kubischen Phasen besitzen im statistischen Mittel regulär tetraedrisch koordinierte Kationen und Anionen. Die Bindungslängen aus Tabelle 7, die ebenfalls einen statistischen Mittelwert darstellen, liegen im Durchschnitt etwas unter den entsprechenden Summen der kovalenten Tetraeder-Radien (Tab. 14).

Die als Defekt-Chalkopyrit charakterisierten Verbindungen, $\text{CuIn}_2\text{ClTe}_3$ und $\text{CuIn}_2\text{BrTe}_3$, haben bei statistischer Besetzung der Tetraederlücken durch die Metalle eine leicht verzerrte kubisch dichteste Anionenpackung. Von den vier möglichen Tetraederplätzen um das Anion werden zwei durch Indium eingenommen; die beiden anderen besetzt

Tab. 14: Aus den kovalenten Tetraeder-Radien berechnete Kationen-Anionen Abstände [$\text{\AA}$]

Kationen \ Anionen	Cl	Br	J	Se	Te
Cu	2,34	2,46	2,63	2,37	2,67
Ag	2,51	2,63	2,80	2,54	2,84
In	2,43	2,55	2,72	2,46	2,76

Kupfer statistisch zur Hälfte. Die Verzerrung der kubisch dichtesten Kugelpackung kommt dadurch zustande, daß die Anionen aus ihren idealen Lagen in Richtung des Kations mit dem geringeren Platzbedarf (Kupfer) verschoben sind. Die gefundenen Kationen-Anionen-Abstände von $2,72 \text{ \AA}$ und $2,63 \text{ \AA}$ sind geringfügig kürzer als die Summen der theoretisch berechneten Kovalenz-Radien Metall-Tellur (Tab. 14). Diese Abstände sowie die Bindungswinkel in Tabelle 8 dürfen allerdings nur im statistischen Mittel als zutreffen angesehen werden. Da in der einzelnen Elementarzelle die Positionen der statistisch unterbesetzten Punktlage 4b nur zur Hälfte vom Kupfer eingenommen werden können, liegt hier sicherlich eine thioallatähnliche Nahordnung vor. Das Anion wird dann in Richtung der Lücke ausweichen, wodurch eine weitere Verzerrung eintritt. In diesem Zusammenhang erklärt sich auch der zu kurz gefundene Metall-Anionen-Abstand.

Kristallographisch ergibt sich das Bild einer Phase, die aus einer Vielzahl von Thio-

gallat-Bereichen aufgebaut ist, deren Elementarzellen um jeweils $0, 1/2, 1/4$ versetzt sind (Fehlordnung - breite Reflexe hkl für ungerade l; siehe Abschnitt B 1.2.1.1.).

Der mosaikartige Aufbau tritt bei den weitgehend statistischen Kationen-Besetzungen der Verbindungen $\text{CuIn}_2\text{JTe}_3$ und $\text{CuIn}_2\text{BrSe}_3$ in verstärktem Maße auf. Zur Fehlordnung in Richtung der y- und z-Achse kommen hier noch Translationen in Richtung der x-Achse ($1/2, 1/2, 0$). War das Elektronen-Besetzungsverhältnis der Punktlagen $4a:4b$ für den reinen Defekt-Chalkopyrit mit strikter Kationentrennung noch $1:0,32$, so stieg dieses jetzt auf $1:0,6$ für $\text{CuIn}_2\text{JTe}_3$ bis $1:0,7$ beim $\text{CuIn}_2\text{BrSe}_3$ an; bei einem Verhältnis von $1:1$ würde keine Überstruktur mehr gefunden werden.

Spinelle wurden nur bei den Silberverbindungen gefunden. In diesen Strukturen bilden die Anionen eine kubisch dichteste Kugelpackung, welche bei den Seleniden weniger (Parameter $x = 0,384$ bzw. $0,383; 0,382$) und bei den Sulfiden stärker ($x = 0,387$ bzw. $0,386$) verzerrt ist. Die Verzerrung der Kugelpackung bewirkt eine Angleichung der Kationen-Anionen-Bindungslängen. Die MeX_4 - und MeX_6 -Abstände unterscheiden sich deshalb nur um ca. 5% (Selenide) bzw. 1% (Sulfide). Aufgrund der Raumgruppensymmetrie sind die Tetraederplätze unverzerrt koordiniert. Dagegen sind die in der idealen Spinellstruktur regulären Oktaeder zu trigonalen Antiprismen verzerrt (Tab. 9 und 10).

Mit der Spinell-Raumgruppe $\text{Fd}3\text{m}$ wurde auch die Struktur des $\text{CuIn}_2\text{JSe}_3$ (20 kbar) beschrieben. Hier bilden die Anionen eine nahezu ideale kubisch dichteste Packung (Parameter $x = 0,377$). Wie in den Spinellphasen ist die 16zählige oktaedrisch koordinierte Punktlage mit Indium besetzt, allerdings statistisch nur zur Hälfte. Den entscheidenden Unterschied zur Spinellstruktur weist die Besetzung der Tetraederlücken auf. Wie die Tabelle 11 zeigt, sind bei der Besetzung alle in der kubisch dichtesten Kugelpackung verfügbaren Tetraederplätze (Punktlagen 8a, 8b, 48f) beteiligt. Dies bedingt eine Gitteraufweitung, so daß für $\text{CuIn}_2\text{JSe}_3$ eine größere Gitterkonstante als für den entsprechenden Silberspinell gefunden wurde.

Abbildung 1 zeigt, daß sich die Kationenplätze in dichter Folge aneinanderreihen, wobei die Koordinations-Tetraeder miteinander kantenverknüpft und die Tetraeder mit den Oktaedern flächenverknüpft sind. Die sich daraus ergebenden Abstände liegen im Bereich von Metall-Metall-Bindungen und könnten eine metallische Leitfähigkeit bedingen. Wegen der starken Unterbesetzung der einzelnen Punktlagen und der relativ

geringen Platzwechselenergien tetraedrisch koordinierter Kationen⁶ müssen diese Abstände allerdings im Kristall nicht zwingend auftreten. Im Falle sehr geringer Platzwechselenergien könnte die Verbindung auch eine Ionenleitfähigkeit besitzen.

Da den wenigen Reflexen eine unverhältnismäßig große Zahl an Parametern gegenüberstand, sind die einzelnen Variablen sicher mit einem relativ großen Fehler behaftet. Trotzdem darf die etwas ungewöhnliche statistische Verteilung der Kationen im Rahmen der Fehlergrenzen als gesichert angenommen werden. Analoge Besetzungen wurden erst kürzlich von LOTGERING et al. an Kupfer-Indium-Tellurospinellen gefunden⁴³. Von ZINTL et al. wurden ähnliche Strukturen als "gefüllte Zinkblendephase" diskutiert⁹¹.

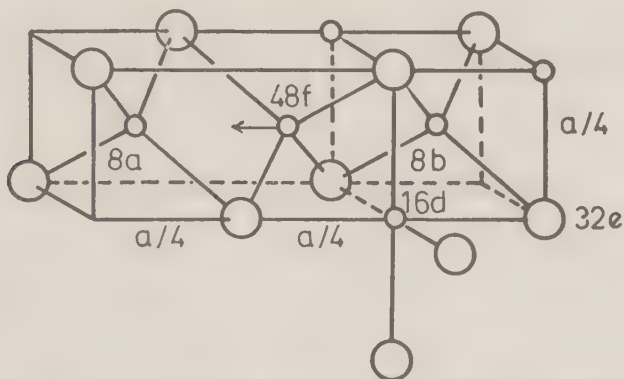


Abb. 1: Teil des Spinellgitters, welcher die drei verschiedenen Tetraederlücken (8a, 8b, 48f) neben der Oktaederlücke (16d) zeigt. Eine Vergrößerung des Abstandes 48f-16d ist in der Raumgruppe $F\bar{3}dm$ durch eine Verlagerung (siehe Pfeil) der Punktlage 48f möglich; der Parameter wird dadurch etwas geringer als $1/4$.

In den Defekt-NaCl-Phasen bilden die Anionen eine unverzerzte kubisch dichteste Packung, in deren Oktaederlücken die Kationen zu 75% statistisch verteilt sind. Die gefundenen Kationen-Anionen-Abstände von ca. $3,02 \text{ \AA}$ stimmen mit der Summe der PAULINGschen Ionenradien für In-Te überein und bilden in guter Näherung einen Mittelwert für die Gesamtheit der auftretenden Kationen-Anionen-Abstände.

B. 1.2.2. Mehrphasige Reaktionsprodukte

Neben der Bildung einheitlicher Phasen (Reaktionsschema I, Abschnitt B 1.2.1.) gab es noch drei Arten von mehrphasigen Reaktionsgemischen (Abb. 2), die teilweise schon an der heterogenen Farbzusammensetzung der Hochdruckpräparate erkannt werden konnten^{*)}).

Die Reaktionspartner konnten sich unvollständig umgesetzt haben, wobei dann in wechselndem Konzentrationsverhältnis bis zu drei Phasen vorlagen. Die Ausgangskomponenten, die in ihrer ursprünglichen Modifikation oder der Hochdruckform^{**)} vorliegen konnten, lagen neben einer dritten Phase vor, für die sich eine quaternäre Stöchiometrie errechnet. Die Gitterkonstanten dieser dritten Phase entsprachen den erwarteten für eine quaternäre, einheitliche Struktur.

Vornehmlich bei niedrigeren Drücken bei den Sulfiden und bei den Seleniden bei 40 kbar fand man diese Reaktionsprodukte.



Hauptsächlich bei den Kupfersulfiden und Silberseleniden und Drücken bis 20 kbar wurde ein zweiphasiges Reaktionsgut gefunden. Eine Phase, die als tetragonale Zinkblende-phase identifiziert wurde, wurde als das jeweilige ABY_2 erkannt, wobei die Gitterkonstanten der Silberverbindungen teilweise etwas geringer als der Literaturwert sein konnten. Nach HAHN et al. deutet das auf einen Unterschuß der Komponente A hin, da schon ein Einbau von 10 mol% A die binären Chalkogenide B_2Y_3 als tetragonale Zinkblende stabilisieren²³. Ähnlich wie für (IIa) errechnet sich auch hier für die zweite Phase eine quaternäre Stöchiometrie.



Der letzte Reaktionstyp tritt nur bei den Telluriden, hohen Drücken (40 kbar) und hier in erster Linie an den Kupferverbindungen auf. Es bilden sich Phasen, die im einzelnen als Kupfertelluride Cu_xTe (Weissit $2 \geq x \geq 1,75$; Rickardit $1,27 \leq x \leq 1,50$) erkannt

^{*)} rötliches In_2Se_3 im grauschwarzen Reaktionsgut

^{**)} In_2S_3 in spinellähnlicher Form³ und In_2Se_3 in Bi_2Te_3 -Struktur ab 20 kbar⁵⁷

Tab. 15: Reaktionsprodukte der Hochdruckversuche mit Indium-Verbindungen

Verbindung	Druck in kbar bei 500°C			Verbindung	Druck in kbar bei 500°C		
	5	20	40		5	20	40
$\text{CuIn}_2\text{ClS}_3$	IIa	IIb	IIb	$\text{AgIn}_2\text{ClS}_3$	IIa	IIb	Sp.
$\text{CuIn}_2\text{BrS}_3$	III	III	III	$\text{AgIn}_2\text{BrS}_3$	IIb	IIb	Sp.
CuIn_2JS_3	III	III	III	AgIn_2JS_3	IIa	IIb	IIb $y=0$
$\text{CuIn}_2\text{ClSe}_3$	IIa	IIb	IIb	$\text{AgIn}_2\text{ClSe}_3$	III	Sp.	IIb $x=0$
$\text{CuIn}_2\text{BrSe}_3$	Zbl. ^{d)} tet. Zbl.	IIb	IIb ^{b)} Sp. ^{c)}	$\text{AgIn}_2\text{BrSe}_3$	III	Sp.	IIb $x=0$
$\text{CuIn}_2\text{JSe}_3$	Zbl. ^{d)}	Sp.	I ^{a)}	$\text{AgIn}_2\text{JSe}_3$	Zbl. ^{d)}	Sp. ^{c)}	IIb $x=0$
$\text{CuIn}_2\text{ClTe}_3$	tet. Zbl.	III	IV	$\text{AgIn}_2\text{ClTe}_3$	III	IV	NaCl
$\text{CuIn}_2\text{BrTe}_3$	tet. Zbl.	III	IV	$\text{AgIn}_2\text{BrTe}_3$	III	IV	NaCl
$\text{CuIn}_2\text{JTe}_3$	tet. Zbl.	III	IV	$\text{AgIn}_2\text{JTe}_3$	Zbl.	III	IV

Zbl. Zinkblendestruktur

Sp. Spinellstruktur

tet. Zbl. tetrag. Zinkblendestruktur

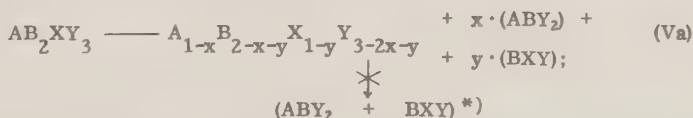
NaCl Natriumchloridstruktur

- a) Zwei quaternäre Phasen vorhanden, Zbl. und Sp..
b) In der Literatur bekannt^{c)}, konnte allerdings nicht dargestellt werden, da wahrscheinlich der Umwandlungsdruck zu gering war.
c) Phase schon bekannt⁶⁰.
d) Phase schon bekannt²⁸.

B 1.2.3. Thermische Stabilität der einheitlichen Phasen

Bei Raumtemperatur unter Normaldruck und an Laborluft konnten alle Zinkblende- und Spinellphasen ein Jahr röntgenographisch völlig unverändert aufbewahrt werden. Dementsprechend wurden auch an den grau-schwarzen Bruchflächen der kompakten Hochdruckproben unter der Stereolupe keine Veränderungen festgestellt. Dagegen waren die NaCl-Phasen nicht beständig und lagen in fast röntgenamorphen Zersetzungsprodukten vor. Außerdem wies das $\text{AgIn}_2\text{ClTe}_3$ an seiner Oberfläche einen nicht näher charakterisierbaren gelb-weißen Anflug auf.

Nach jeweils 24stündigem Tempern der einphasigen Proben in Markröhrchen bis 250°C wurden nach Stufen von jeweils 50°C DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen gemacht. Alle Zinkblendephase zeigten ab 150°C neben einer Verbreiterung der ursprünglichen Reflexe eine tetragonale Phase, die mit Hilfe der Achsen und dem Achsverhältnis c/a als ternäres Chalkogenid ABY_2 erkannt wurde. Bei höheren Temperaturen tritt zunehmende Zersetzung ein, ohne daß die Linien der quaternären Zinkblendephase ganz verschwinden. Die Spinelle spalten die Komponente ABY_2 schon bei 100°C ab und verschwinden ab 200°C ganz. Stattdessen findet man eine quaternäre Zinkblende und das ternäre ABY_2 . Die NaCl-Phasen zeigen diesen Zerfall bereits bei 100°C . An den Innenwandungen aller Markröhrchen konnte man einen gelben oder hellroten bis dunkelbraunen Anflug erkennen. Vermutlich handelt es sich hier um die von HAHN et al. beschriebenen flüchtigen Verbindungen vom Typ BXY, die in diesen Farben auftreten²⁹. Röntgenographisch konnten sie nicht nachgewiesen werden (zu geringe Substanzmengen), so daß sie durch undichte Stellen der Markröhrchen wegsublimiert sein müßten. Daraus ergibt sich für den thermischen Abbau folgende Reaktionsgleichung:



Die Stabilität der reinen Phasen wurde zusätzlich zwischen 20 bis 500°C differentialkalorimetrisch untersucht. Die röntgenographische Untersuchung der dreimal hochgeheizten Proben ergab ein ähnliches Bild wie bei den getemperten Phasen. Ternäres

*) Vollständiger thermischer Abbau nach HAHN²⁹ (Abb. 2)

ABY₂ lag neben quaternären Zinkblendephase vor.

Die Aufheiz-Kurven wiesen für alle Verbindungen eine einheitliche Charakteristik auf. Nach linearem Beginn zeigt die Kurve ab 150-220°C eine zunehmend endotherme Reaktion durch stetiges Ansteigen an; dies wurde dem Absublimieren der Indiumhalogenidchalkogenide BXY^{29,31} und der ebenfalls sehr flüchtigen Halogenide des Indiums^{41,82,83,70} zugeschrieben. In Übereinstimmung damit verloren die 10-15 mg schweren Proben nach dreimaligem Aufheizen auf 500°C 3-8% an Masse. Daneben wiesen die Probenbehälter die bei den Temperversuchen schon beobachteten farbigen Sublimate auf.

Einige weitere endotherme und exotherme Effekte konnten den aus der Literatur bekannten Zersetzungs- und Sublimationspunkten der ternären Indium-Halogenidchalkogenide und Indium(III)halogenide zugeordnet werden. Die Jodidtelluride des Kupfers und Silbers CuIn₂J Te₃ und AgIn₂J Te₃ zeigten beim mehrmaligen Aufheizen ab dem zweiten Mal bei ca. 410°C einen scharfen Ausschlag, der bei jedem Aufheizen stärker wurde. Hierbei handelt es sich um den Schmelzpunkt des InJ Te, das sich zunehmend bei der Zersetzung bildet (Abb. 3).

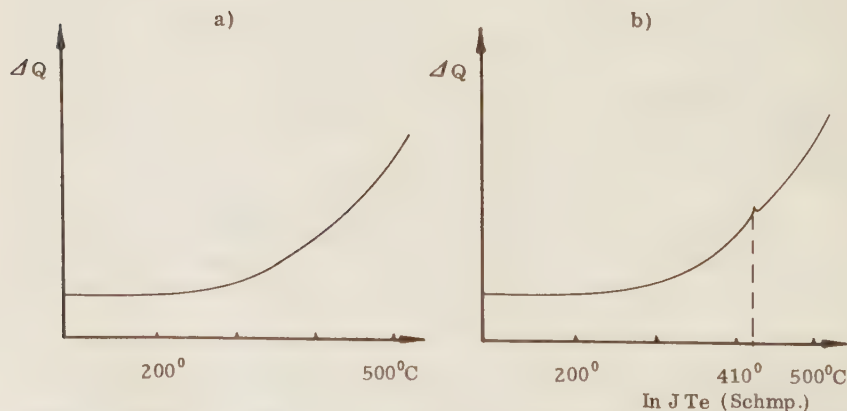
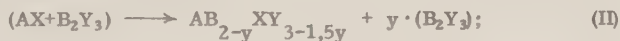


Abb. 3: Diagramme der Differential-Kalorimetrie von CuIn₂J Te₃ und AgIn₂J Te₃
 a) beim erstmaligen Aufheizen
 b) beim zweiten Aufheizen mit Ausschlag des Kurvenschreibers beim Schmelzpunkt des InJ Te

B 1.3. Hochdruckversuche an den quaternären Galliumverbindungen

Die Hochdruck-Syntheseveruche an den Galliumverbindungen wurden unter den gleichen Bedingungen wie an den Indiumverbindungen durchgeführt. Die röntgenographisch untersuchten Hochdruckpräparate zeigten unabhängig von den Versuchsparametern und den eingesetzten Elementen weitgehend gleiche Pulverdiagramme. In allen Fällen wurden beträchtliche Mengen des nicht umgesetzten Galliumchalkogenids gefunden, hingegen kein binäres Halogenid AX. Selbst nach bis zu dreistündigem Tempern unter Druck war die Reaktion nicht vollständig. Optisch konnten unter der Stereolupe farbliche Inhomogenitäten erkannt werden, so zum Beispiel rotes Ga_2Se_3 neben grauschwarzen Reaktionsprodukten. Die restlichen Reflexe wurden einer sehr linienreichen, quaternären, zinkblendeartigen Phase zugeordnet. Eine geringfügige Stauchung in Richtung der c-Achse war an der Aufspaltung der starken Zinkblendelinien im höheren Thetabereich zu erkennen.

Mit zunehmendem Druck wurden die Reflexe auf den Pulver-Aufnahmen zahlreicher und diffuser, was auf eine schlechte Kristallisation der Hochdruckprodukte hindeutete. Es ergibt sich daher über alle Druckbereiche das schon bei den Indiumverbindungen beobachtete Zersetzungsschema II mit $x = 0$ (Abb. 2).



B 1.4. Diskussion der Hochdrucksynthesen und Versuch einer systematischen Deutung

Bei den Hochdruck-Synthesen der quaternären Verbindungen ergaben sich eine Reihe von Beobachtungen, die mit den bisherigen strukturechemischen Erfahrungen in Einklang stehen. Als einheitliche Verbindungen treten die für ternäre Chalkogenide AB_2X_4 mit Elementen der III. Hauptgruppe üblichen Phasen in den charakteristischen Druckbereich auf⁶¹. So erhielt man bei niedrigen Drücken einheitliche Phasen nur mit vierfach koordinierten Zinkblende-Varianten. Sie traten bei den Seleniden und Telluriden auf, deren Normaldruck-Zinkblendemodifikation unter diesen Drücken auch bisher meist stabil blieben. Die Sulfide neigen bei diesen Drücken teilweise schon zu höheren Koordinationen⁶².

Hexagonale Wurtzite oder Wurtzit-Varianten wurden nicht gefunden. Nach HAHN et al. tritt die Wurtzitstruktur vor allem bei ausgeglichenen kovalenten Radien und geringer polarisierender Wechselwirkung, so zum Beispiel oft nur als Hochtemperatur-Modifikation von Verbindungen auf¹⁹. So, wie bei hohen Temperaturen die Polarisierung sicherlich abnimmt, ist anzunehmen, daß sie unter hohen Drücken zunimmt. Diese Überlegung wird durch das bevorzugte Auftreten der zinkblendeartigen Strukturen bestätigt.

Spinelle - Kationen-Koordinationen [6,4] - wurden zwischen 20 und 40 kbar für die Sulfide und Selenide, nicht aber für die Telluride gefunden. NaCl-Strukturen mit ausschließlich oktaedrischer Koordination [6] traten nur bei den Telluriden und hohen Drücken (40 kbar) auf.

Wie erwartet sind die Zinkblende-Phasen vor allem bei den schweren Halogeniden und den Kupferverbindungen zu finden, wo auch schon die binären Phasen eine vierfache Koordination anstreben. Dagegen bevorzugen die leichteren Halogenide und die Silberverbindungen die Bildung höher koordinierter Phasen. Außer den bisher schon bekannten Verbindungen mit Normaldruck- und Hochdruckstruktur wurde für die einzelnen Stöchiometrien höchstens eine stabile Phase gefunden.

Die Gitterkonstante der einzelnen Strukturtypen wird in erster Linie durch die Kationen und die Chalkogenatome bestimmt (Tab. 16). Der Einbau der Halogene bleibt ohne Einfluß auf die Gitterdimensionen, wenn der kovalente Radius des Chalkogens größer oder gleich dem des Halogens ist. Ist der kovalente Halbmesser des Chalkogens bis zu $0,14 \text{ \AA}$ ($r_J - r_{Se}$) kleiner als der des Halogens, werden leichte Gitteraufweitungen oder stark fehlgeordnete Gitter gefunden. Verbindungen mit größeren Radiendifferenzen konnten nicht mehr stabilisiert werden. Demnach scheinen die statistisch verteilten Chalkogenatome das tragende Gerüst der kubisch dichtesten Anionenpackung zu sein, in dem die Halogene mit teilweise ionischem Charakter eingebaut sind. Der Einbau übergroßer Halogenidanionen in das Chalkogenid-Gitter ist nicht möglich (Tab. 16).

Eine genauere Analyse der Gitterkonstanten zeigt ferner, daß schwerere Halogenhomologe in einigen Fällen geringfügig kleinere Elementarkanten als entsprechend leichtere aufweisen (Tab. 16). Diese kleineren Schwankungen in den Gitterdimensionen können durch Überlagerung verschiedener Effekte zustandekommen. Neben den Radien und der Elektronegativität der Bindungspartner kommt hierbei den individuellen Darstellungsbedingungen eine besondere Bedeutung zu³.

Tab. 16: Gitterkonstanten der quaternären Halogenidchalkogenide

Strukturtyp			
Defekt-Chalkopyrit	$\text{CuIn}_2\text{ClTe}_3$ 7/500	$\text{CuIn}_2\text{BrTe}_3$ 7/500	$\text{CuIn}_2\text{JTe}_3$ 7/500
a =	6,178(3) Å	6,179(2) Å	6,173(5) Å
Spinelle	$\text{AgIn}_2\text{ClS}_3$ 40/500	$\text{AgIn}_2\text{BrS}_3$ 40/500	
a =	10,846(8) Å	10,84 (1) Å	
	$\text{AgIn}_2\text{ClSe}_3$ 20/500	$\text{AgIn}_2\text{BrSe}_3$ 20/500	$\text{AgIn}_2\text{JSe}_3$ 20/500
a =	11,351(6) Å	11,346(6) Å	11,377(4) Å
Defekt-NaCl	$\text{AgIn}_2\text{ClTe}_3$ 40/500	$\text{AgIn}_2\text{BrTe}_3$ 40/500	
a =	6,030(1) Å	6,039(1) Å	
Kovalenzradien für [Å]	S = 1,04 Cl = 0,99	Se = 1,14 Br = 1,11	Te = 1,32 J = 1,28

Eine wichtige Rolle bei der systematischen Beurteilung der Stabilität der quaternären Phasen spielt die Tatsache, daß die Chalkogene das jeweils tragende Anionenengerüst bilden, dessen Stabilität durch die übrigen Bindungspartner beeinträchtigt wird. Es erscheint daher sinnvoll, ein Kriterium für den kovalent-ionogenen Charakter der Gitter heranzuziehen. Hierfür ist in der Strukturchemie eine Diskussion der Polarisierung anhand der Elektronegativitäten, Radien und Ladungen üblich^{19,47,61}. Da die Stabilität mit den bisher in der Literatur allein diskutierten Parametern (Elektronegativitätsdifferenz, Summe der tetraedrischen Kovalenzradien, mittlere Hauptquantenzahl) nicht gedeutet werden konnte, was sicherlich an dem heterogenen Anionengitter lag, wurden für die einheitlichen quaternären Phasen folgende Gesichtspunkte diskutiert:

1. Das tragende Chalkogengerüst wird zum einen Teil durch die Kationen polarisiert, wobei im Mittel eine Elektronegativität

$$\bar{x}_{\text{Kationen}} = \frac{x_A + 2x_B}{3} \quad *)$$

wirkt.

2. Darüber hinaus ist der Einbau der Halogene in das Anionengitter selbst sowohl in sterischer als auch elektronischer Hinsicht zu berücksichtigen. Als Maß für die polarisierende Kraft wurde deshalb der Quotient Elektronegativität durch kovalenten Radius $(\frac{x}{r})$ festgelegt. Die Differenz dieser Werte für die jeweiligen Chalkogene und Halogene sollte eine Aussage über die Polarisierung innerhalb der Anionengitter gestatten; ein Halogen wirkt dabei auf drei Chalkogene:

$$\Delta(\frac{x}{r})_{\text{Anionen}} = (\frac{x}{r})_{\text{Chalkogen}} - \frac{1}{3}(\frac{x}{r})_{\text{Halogen}};$$

3. Im Rahmen einer Diskussion der einheitlichen quaternären Phasen können wegen der einheitlichen Verhältnisse die Ladungen der verschiedenen Bindungspartner unberücksichtigt bleiben.

Es wurden nun die Werte $\Delta(\frac{x}{r})$ für die einzelnen, untersuchten Stöchiometrien gegen die mittlere Elektronegativität ihrer Metallatome aufgetragen (Abb. 4). Dabei ergaben sich Bereiche, in denen die einzelnen gefundenen Phasen bevorzugt oder ausschließlich auftraten. Mit steigender Elektronegativität der Kationen neigen die Phasen von einfachen kubischen Zinkblende-, Spinell- und NaCl-Strukturen zu tetragonalen Zinkblenden, höheren Überstrukturen und Zersetzungen hin. Es zeigt sich, daß mit steigender polarisierender Wirkung der Kationen eine zunehmend niedrigersymmetrische und kompliziertere Struktur gefunden wird.

Bei den Zersetzungsreaktionen waren einige nicht näher definierte Phasen "quaternär errechnet" worden. Nach dem entwickelten Diagramm sollten diese Phasen auch durchaus stabil sein, wenn sich aus der eingesetzten Stöchiometrie ein stärker polarisierender Bestandteil abscheidet. So wird zum Beispiel CuCl nicht quantitativ in

$\text{Cu}_{1-x}\text{In}_2\text{Cl}_{1-x}\text{S}_3$ eingebaut. Ähnliches beobachtet man bei den Galliumphasen, wobei das stark elektronegative Gallium als Chalkogenid zurückbleibt. Nicht mit der Tabelle

*) Skala von Alfred-Rochow¹

zu vereinbaren ist die Zersetzung des $\text{CuIn}_2\text{ClSe}_3$ unter Bildung von In_2Se_3 ; hier sollte nach der Tabelle nicht umgesetztes CuCl gefunden werden. Das Reaktionsprodukt kann allerdings volumetrisch erklärt werden.

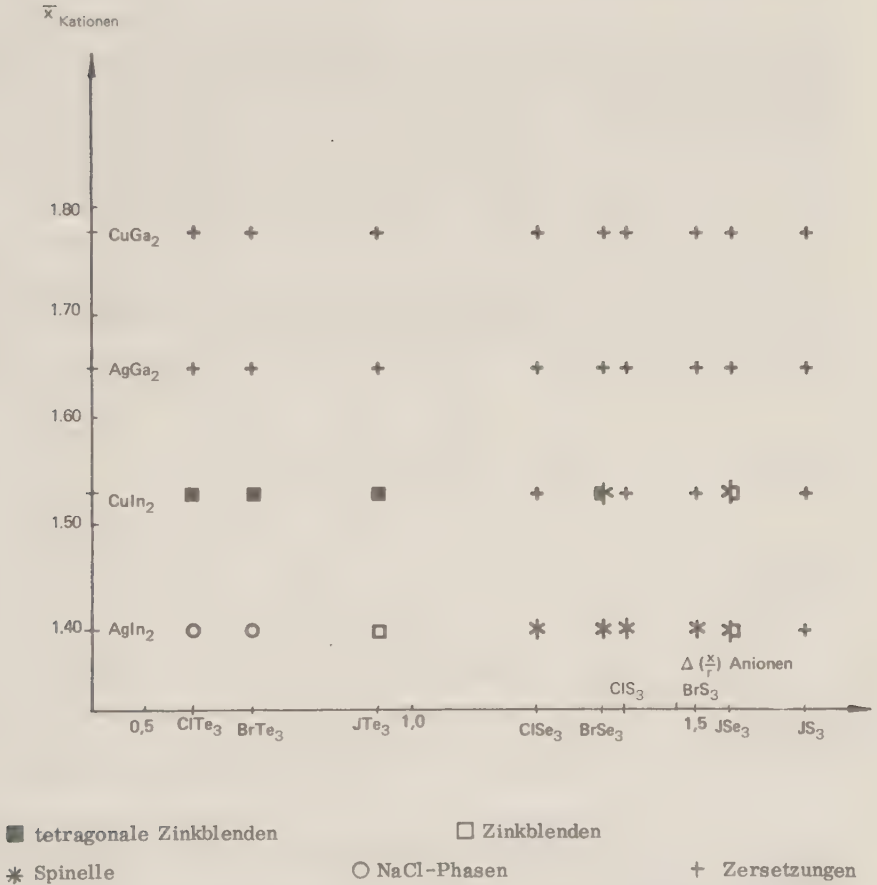


Abb. 4: Darstellung der Hochdruckumwandlungen der quaternären Halogenidchalkogenide AB_2XY_3 in einem $\bar{x}_{\text{Kationen}} / \Delta(\frac{x_T}{T}) \text{Anionen}$ -Diagramm (Erläuterung im Text)

Im Existenzbereich der Zinkblendephase bei Drücken bis 5 kbar, wo noch keine Strukturwandlungen der Ausgangsverbindungen zu erwarten waren, wurden die Volumina einer Formeleinheit der einheitlichen Zinkblendephase und das zugehörige Volumen der Ausgangsverbindungen berechnet (Tab. 16). Es zeigt sich, daß die chemische Reaktion in allen Fällen mit einer gewissen Aufweitung des Reaktionsvolumens verbunden ist. Als obere Grenze werden dabei bis zu 9,8% toleriert.

Bei den Seleniden und Telluriden, bei denen wenigstens eine einheitliche Phase bekannt ist, kann für die zugehörigen Halogenhomologen mit etwa gleicher Gitterkonstante ein hypothetisches Formelvolumen abgeschätzt werden. Solche einheitlichen Phasen würden dann, wie man sieht, höhere Volumenaufweitungen als ca. 10% erforderlich machen. Dem Entropiegewinn beim Übergang von zwei binären zu einer quaternären Phase wirkt der aus apparativen Gründen angelegte Druck dann zu stark entgegen.

Tab. 17: Formel-Volumina für die binären Ausgangskomponenten $AX + B_2Y_3$ und die einheitlichen Phasen (hypothetische Volumina in eckigen Klammern).

$V_{FE} (\text{\AA}^3)$	Cl ΔV	Br ΔV	J ΔV	Cl ΔV	Br ΔV	J ΔV	
$AX + B_2Y_3$	172	179	188	175	181	201	Se
AB_2XY_3 (Zinkblende)	11,1% [191]	6,7% 191	1,6% 191	14,9% [201]	11,0% [201]	0,5% 202	
$AX + B_2Y_3$	214	220	230	217	222	242	Te
AB_2XY_3 (Zinkblende)	9,8% 235	6,8% 235	2,2% 235	13,4% [246]	10,8% [246]	1,7% 246	
Cu			Ag				

Aus den experimentellen Ergebnissen läßt sich deshalb folgendes über die Stabilität einheitlicher Phasen sagen:

1. Sie ist zunächst bestimmt durch die Verhältnisse der Elektronegativitäten und der kovalenten Radien wie sie im Diagramm $\bar{x}_{\text{Kationen}} / \Delta_{\text{F}}^x \text{ Anionen}$ wiedergegeben sind.

2. Innerhalb dieses Diagramms sind alle Phasen nicht existent, die in ihr Anionengitter zu große Halogenatome einbauen müssen ($r_{\text{Hal.}} - r_{\text{Chal.}} > \text{ca. } 0,14 \text{ \AA}$); dies gilt vor allem für den hypothetischen Spinell AgIn_2JS_3 .
3. Für die Zinkblendephase gilt ferner, daß beim Übergang von den binären Ausgangskomponenten zu einheitlichen Verbindungen nur Volumenaufweitungen bis ca. 10% toleriert werden.

Aufgrund dieser Erfahrungen sollten für AB_2XY_3 -Stöchiometrien noch weitere einheitliche Phasen erwartet werden können. Interessant, vor allem in Hinblick auf neue Zinkblende-Varianten, wären Verbindungen mit $\text{A} = \text{Cu}$ und $\text{B} = \text{Al}$. Es würden tetragonale Zinkblende vom Thiogallattyp und einem Achsverhältnis kleiner 2,00 erwartet werden können ($r_{\text{kov.}}(\text{Cu}) > r_{\text{kov.}}(\text{Al})$, siehe Abschnitt B 3.3.).

Die Stöchiometrie AB_2XY_3 kann auch durch drei- und zweiwertige Kationen $\text{A} = \text{Ga}, \text{In}$ und $\text{B} = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Cu}$ erreicht werden. In Verbindungen wie GaCd_2XY_3 oder InCd_2XY_3 entspricht $\text{A}^{\text{III}}\text{B}_2^{\text{II}}\text{X}_4$ würden die Ladungsverhältnisse bisher untersuchter Zinkblendephase dieser Stöchiometrie ($\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{X}_4^{24}$) umgekehrt werden; die Ladungsverteilung kommt hierbei dem Cu_2HgJ_4 sehr nahe.

B 2. Untersuchungen an ternären Normaldruckphasen der Stöchiometrie $A B_2 X_4$

(A = Mn, Cu; B = In, Ga; X = S, Se, Te)

Da die Versuche mit den quaternären Verbindungen die erwarteten Ergebnisse lieferten, wurde versucht, durch Verschmelzen stöchiometrischer Gemenge der Elemente unter Druck zu entsprechenden Verbindungen der Zusammensetzung AB_2X_4 zu gelangen; mit zweiwertigem Mangan und Kupfer sind wenige dieser Verbindungen bekannt⁵³. Um eine homogenere Zusammensetzung zu gewährleisten, ließ man die stöchiometrischen Einwaagen in Quarzampullen in der üblichen Arbeitsweise bei 800°C vorreagieren; überraschend entstanden dabei bereits drei einheitliche Phasen der Stöchiometrie $MnIn_2Te_4$, $MnGa_2Se_4$ und $MnGa_2Te_4$. Die Hochdruckversuche brachten dann keine weiteren einheitlichen Phasen trotz eingehender Variation der Versuchsparameter Versuchsdauer (10 Min. bis 3 Std.), Druck (bis 40 kbar) und Temperatur (bis in den Schmelzbereich der Chalkogene von 1200°C). Die Untersuchungen bei diesen ternären AB_2X_4 -Verbindungen konzentrierten sich deshalb hauptsächlich auf die strukturelle Aufklärung der einheitlichen Normaldruckphasen.

B 2.1. $MnIn_2Te_4$

B 2.1.1. Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Die Verbindung $MnIn_2Te_4$ *) lag als hellgrauer, spröder Regulus vor, der an der Laborluft röntgenographisch und optisch unverändert aufbewahrt werden konnte. Die Einheitlichkeit der Stöchiometrie wurde durch röntgenographisch identische Pulveraufnahmen von Proben gesichert, die von drei verschiedenen Stellen des Regulus entnommen worden waren.

Da $MnIn_2Te_4$ zunächst nur mikrokristallin anfiel, wurde die Strukturbestimmung mit Pulverdaten begonnen. Hierzu wurden die Reflexintensitäten unterschiedlich lange belichteter GUINIER-Aufnahmen durch Vergleich mit einem Strichgraukeil abgeschätzt, angeglichen und gemittelt. Die so erhaltenen Intensitäten wurden ohne weitere Korrektur in die Rechnungen eingesetzt. Später zeigte sich, daß durch die apparativ bedingte Reflexverbreiterung bei höheren Glanzwinkeln die Intensitäten der in diesem Bereich lie-

genden Reflexe bei dem Vergleich mit Schwärzungsstrichen konstanter Breite zu schwach abgeschätzt wurden. Dieser systematische Fehler wurde durch ein Regressionsverfahren (siehe Abschnitt C 2.1.4.) korrigiert.

Nach Abschluß der Pulverrechnung hatten sich in einer weiter bei 800°C getemperten MnIn_2Te_4 -Probe Einkristalle gebildet. Die Strukturbestimmung wurde daher mit Einkristalldaten wiederholt. Hierzu wurde an einem kompakten Kristall von 0,2 mm Durchmesser ein Satz von 1296 Reflexintensitäten mit einem Siemens-Einkristalldiffraktometer (AED) gemessen (MoK_α -Strahlung, Zr-Filter, $\Theta \leq 41^\circ$) und durch Lorentz- und Polarisationsfaktor-Korrektur sowie eine Wilson-Statistik zu F-Werten reduziert. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet.

B 2.1.2. Ergebnisse der röntgenographischen Strukturuntersuchung

MnIn_2Te_4 kristallisiert tetragonal mit $a = 6,191(2) \text{ \AA}$ und $c = 12,382(3) \text{ \AA}$ (Least-Squares-Verfeinerung von GUINIER-Daten, Eichsubstanz Ge mit $a_0 = 5,6576 \text{ \AA}^{78}$) (Tab. 43). Von den nach Laue-Klasse (4/mm) und Auslöschung (hkl vorhanden nur für $h+k+l = 2n$) möglichen Raumgruppen kamen aufgrund einer Analyse der normalisierten Strukturamplituden nur die nichtzentrosymmetrischen infrage. Mit der gemessenen Dichte $\rho_{\text{exp.}} = 5,47 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ errechnen sich zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle ($\rho_{\text{rönt.}} = 5,56 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Die schon auf den GUINIER-Aufnahmen beobachtete Ähnlichkeit der Reflexabfolge mit der einer Zinkblende-Überstruktur legte die Raumgruppe $I\bar{4}2m$ nahe, deren Vorliegen durch das Ergebnis der Strukturanalyse bestätigt wurde.

Der dreidimensionalen Pattersonfunktion wurde entnommen, das die 8 Telluratome die Punktlage 8i mit $x \approx 0,250$ und $z \approx 0,125$ besetzen und die Metallatome tetraedrisch von Tellur umgeben sind. Damit blieb nur noch die Verteilung der Metallatome über die Punktlagen 2a, 2b und 4d zu bestimmen, die die besetzbaren Tetraederlücken des Anionengitters beschreiben. Aus der Laue-Symmetrie 4/mm folgt, daß im MnIn_2Te_4 das Ordnungsschema der Thiogallat-Struktur²⁵ nicht verwirklicht sein kann (erforderliche Raumgruppe $I\bar{4}$). In der Raumgruppe $I\bar{4}2m$ ist eine Ordnung der Kationen wie im $\beta\text{-Cu}_2\text{HgJ}_4$ ²⁶ möglich (besetzte Punktlagen 2a und 4d). Eine Besetzung von 2a mit 2 Mn

*) Dargestellt aus: Mn 99,99%, gepulv. (Schuchardt); In puriss., Stücke (Fluka);
Te 99,5%, gepulv. (Merck);

und 4d mit 4 In ergab jedoch nur schlechte Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten. Schließlich zeigte sich, daß die sechs Metallatome

Tab. 18: Kristallographische Daten von MnIn_2Te_4 *)

Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	$I\bar{4}2m-D_{2d}^{11}$
Achsen ($\text{\AA}$)	$a = 6,191(2)$ $c = 12,382(3)$
c/a	2,00
Formeleinheiten/EZ	2
Dichte (exp.) ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	5,47
Dichte (rö.) ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	5,56
Besetzte Punktlagen:	
0,67 Mn und 1,33 In statistisch in 2a	
1,33 Mn und 2,67 In statistisch in 4d	
8 Te in 8i mit $x = 0,2745(1)$ und $z = 0,1136(1)$	

Komponenten der anisotropen Temperaturfaktoren:						
Punktlage	U11	U22	U33	U23	U13	U12
2a	0,0165(6)	0,0165(6)	0,0097(16)	0	0	0
4d	0,0171(4)	0,0171(4)	0,0187(17)	0	0	0
8i	0,0150(2)	0,0150(2)	0,0146(7)	0,0005(2)	0,0005(2)	0,0002(2)

*) Standardabweichung der letzten Stelle in Klammern

statistisch die Punktlagen 2a und 4d besetzen. Eine Least-Squares-Verfeinerung mit diesem Modell konvergierte nach wenigen Zyklen zu $R = 0,092$. Auch nach einer Freigabe der Besetzungsfaktoren ergab sich keine signifikante Abweichung von der statistischen Gleichverteilung der Kationen bei einer Stöchiometrie MnIn_2Te_4 . Ein abschließende Differenzfouriersynthese war konturlos (höchste Peaks $0,9 \text{ e}/\text{\AA}^3$). Die endgültigen Atomparameter und Temperaturfaktoren sind Tab. 18 zu entnehmen, Atomabstände und Winkel finden sich in Tab. 19.

Tab. 19: Atomabstände und Winkel im MnIn_2Te_4

Tellurtetraeder um (Mn, In)I (Punktlage 2a)	
(Mn, In)I-Te	4 x 2,785 Å
Te-Te	4 x 4,412 Å, 2 x 4,807 Å
Te-(Mn, In)I-Te	4 x 104,8°, 2 x 119,3°
Tellurtetraeder um (Mn, In)II (Punktlage 4d)	
(Mn, In)II-Te	4 x 2,773 Å
Te-Te	4 x 4,592 Å, 2 x 4,394 Å
Te-(Mn, In)II-Te	4 x 111,8°, 2 x 104,9°
Tellurtetraeder um Kationenleerstelle (Punktlage 2b)	
Te-Te	4 x 3,964 Å, 2 x 3,949 Å
Koordination der Telluratome	
Te-(Mn, In)I	1 x 2,785 Å
Te-(Mn, In)II	2 x 2,773 Å
MeI-Te-MeII	2 x 103,9°
MeII-Te-MeII	1 x 104,2°

Die vorangegangene Strukturbestimmung mit GUINIER-Daten führte praktisch zu den gleichen Ergebnissen für Kationenverteilung und Atomparameter, obwohl hier zunächst von der Raumgruppe $\bar{1}4$ ausgegangen wurde. Es zeigte sich insbesondere, daß die Kationenverteilung aus einer genauen Analyse der Intensitätsabfolgen von Überstrukturreflexen (bezogen auf die Zinkblendezone) abgeleitet werden kann, selbst wenn der R-Wert keine Entscheidung erlaubt. Dieses Ergebnis war auch für die Strukturbestimmung von Hochdruckphasen mit zinkblendeähnlicher Struktur von Bedeutung, die nur mikrokristallin anfielen (vgl. Abschnitt B 1.2.1.4.)

B 2.1.3. Diskussion

Die Kristallstruktur von MnIn_2Te_4 stellt eine bisher unbekannte Ordnungsvariante für Defekt-Zinkblendephase dar^{*}). Die Anionen bilden eine schwach verzerrte kubisch dichteste Kugelpackung, von deren Tetraederlücken $3/8$ statistisch durch Mangan und Indium besetzt sind. Die Anionen sind dabei jeweils von 3 Kationen und einer Leerstelle umgeben. Die Verzerrung der dichtesten Kugelpackung kommt dadurch zustande, daß die Telluratome aus den idealen Lagen der Zinkblendestruktur in Richtung der Kationen-leerstellen verschoben sind. Hierdurch wird eine unterschiedliche Verzerrung der MeTe_4 -Tetraeder bewirkt (Tab. 19, Abb. 5). Die Tellurtetraeder um (Mn, In)I sind in Richtung der c-Achse gestaucht (Te-Te-Abstände $2 \times 4,807 \text{ \AA}$ und $4 \times 4,412 \text{ \AA}$), die Tetraeder um (Mn, In)II in der gleichen Richtung gedehnt (Te-Te-Abstände $4 \times 4,592 \text{ \AA}$ und $2 \times 4,394 \text{ \AA}$). Die größten Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel treten in den (Mn, In)I- Te_4 -Tetraedern auf (Tab. 19). Von den stark variierenden Tellur-Tellur-Abständen finden sich die kürzesten in der Umgebung der Kationenleerstellen (Te-Te: $4 \times 3,964 \text{ \AA}$ und $2 \times 3,949 \text{ \AA}$). Die Kation-Anion-Abstände unterscheiden sich nur um $0,012 \text{ \AA}$ und stimmen gut mit der Summe der tetraedrischen Kovalenzradien überein (berechnet: Mn-Te $2,72 \text{ \AA}$; InTe $2,76 \text{ \AA}$).

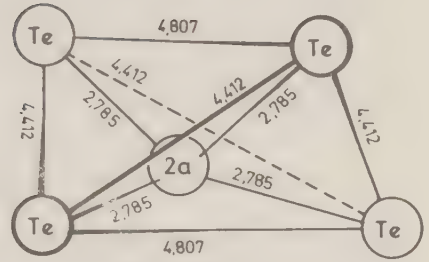
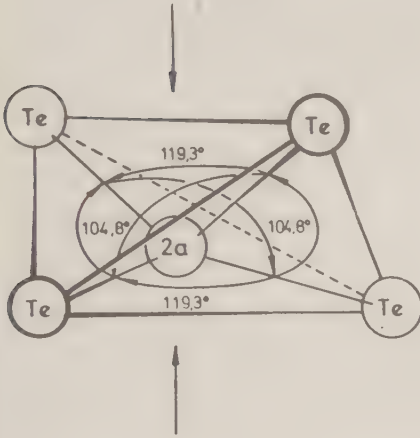
Wie im CdGa_2S_4 und $\beta\text{-Cu}_2\text{HgJ}_4$ wird durch einen Ordnungsvorgang eine Verdoppelung der zugrundeliegenden Zinkblendezelle erzwungen. Im MnIn_2Te_4 betrifft die Ordnung jedoch nur die Lücken im Kationenteilgitter, die unterschiedlichen Kationen sind statistisch verteilt. Damit ist die MnIn_2Te_4 -Struktur als Zwischenstufe zwischen einer Defektzinkblende-Struktur mit statistischer Verteilung von Kationen und Lücken und den Strukturtypen mit völlig geordneter Verteilung aufzufassen. MnIn_2Te_4 , CdGa_2S_4 und $\beta\text{-Cu}_2\text{HgJ}_4$ haben die geordnete Lückenverteilung gemeinsam (siehe Abschnitt B 3.1.). Die weitere Ordnung der Kationen kann in der gleichen Raumgruppe $\bar{1}42m$ erfolgen ($\beta\text{-Cu}_2\text{HgJ}_4$) oder einen Übergang nach $\bar{1}4$, einer maximalen Untergruppe von $\bar{1}42m$, erfordern (CdGa_2S_4).

Die Frage, ob die für MnIn_2Te_4 gefundene Struktur nur einen metastabilen Zwischenzustand auf dem Wege zu einer Struktur mit völlig geordneter Verteilung von Kationen und Lücken darstellt, kann noch nicht sicher beantwortet werden. Wir konnten bisher

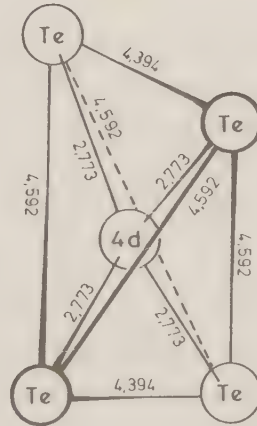
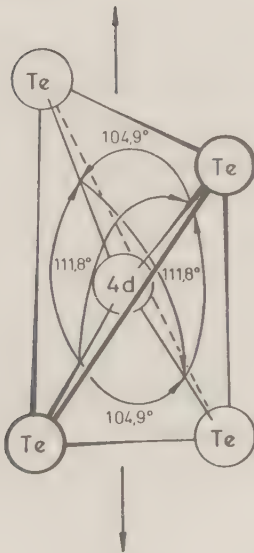
^{*}) H. SCHÄFER et al. fanden gleichzeitig und unabhängig, daß eine praktisch identische Atomanordnung auch in der Verbindung MgIn_2Te_4 vorliegt¹².

Bindungswinkel

Atomabstände
(in Å)



Stauchung



Streckung

Abb. 5: Kationen-Koordination im MnIn_2Te_4

allerdings auch nach sehr langem Tempern aus dem Schmelzbereich (ca. 700°C) bis hinunter zu 200°C keine Anzeichen für einen weiteren Ordnungsprozess feststellen. In diesem Zusammenhang erwähnenswert ist auch die statistische Verteilung der Kationen im Spinell MnIn_2S_4 über Oktaeder- und Tetraederplätze²¹.

B 2.2. MnGa_2Se_4

B 2.2.1. Darstellung und Charakterisierung

MnGa_2Se_4 *) lag nach dem Abkühlen in den Quarzampullen als ein gelbes, poröses Sinterprodukt vor, das sich gut pulverisieren ließ und an der Laborluft im Verlaufe mehrerer Monate etwas nachdunkelte. Die Einheitlichkeit des Produktes konnte mit zwei röntgenographisch identischen GUINIER-Pulveraufnahmen von verschiedenen Stellen des Reaktionsgutes sichergestellt werden; ihre Reflexe waren ausnahmslos mit den gleichen tetragonalen Achsen indizierbar.

Die Strukturaufklärung erfolgte aufgrund des feinkristallinen Präparates mit GUINIER-Pulverdaten. Hierzu wurden die Linienlagen vermessen und die Reflexintensitäten unterschiedlich lange belichteter Filme durch Vergleich mit einem Strichgraukeil abgeschätzt, angeglichen und gemittelt. Die so erhaltenen Intensitäten wurden zunächst ohne weitere Korrektur in die Rechnung eingesetzt. Später zeigte es sich, daß durch die apparativ bedingte Reflexverbreiterung bei höheren Glanzwinkeln die Intensitäten der in diesem Bereich liegenden Reflexe bei dem Vergleich mit Schwärzungsstrichen konstanter Breite zu schwach abgeschätzt wurden. Dieser systematische Fehler wurde durch ein Regressionsverfahren (siehe Abschnitt C 2.1.4.) korrigiert. Das Ziehen von Einkristallen gelang selbst nach mehrwöchigem Tempern nicht. Die zum besseren Gastransport beigefügten Spuren Jod bewirkten lediglich, daß sich an kälteren Stellen der Quarzampullen weiche, rötliche Blättchen abschieden, deren Pulverdiagramm mit dem von Ga_2Se_3 übereinstimmte.

*) Dargestellt aus: Mn 99,99%, gepulv. (Schuchardt); Ga 99,99%, geschm. (Schuchardt); Se 99,5%, gepulv. (Merck);

B 2.2.2. Ergebnisse der röntgenographischen Strukturuntersuchungen

Die röntgenographischen Untersuchungen ließen für das MnGa_2Se_4 eine tetragonale Elementarzelle mit $a = 5,676(2) \text{ \AA}$ und $c = 10,760(3) \text{ \AA}$ erkennen. Es wurden nur Röntgenreflexe für die Auslöschung $h+k+l = 2n$ gefunden. Das Pulverdiagramm zeigte außerdem bezüglich der Intensitätenfolge der Reflexe eine große Ähnlichkeit mit den Diagrammen anderer ternärer Chalkogenide mit Defektzinkblendestruktur²⁵. Setzt man demnach einen zinkblendeartigen, nicht zentrosymmetrischen Aufbau voraus, so kommen nur Strukturmodelle nach den Raumgruppen $I\bar{4}2m$, $I\bar{4}2d$ und $I\bar{4}$ in Frage.

Da die pyknometrisch bestimmte Dichte von $4,81 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($\rho_{\text{röntg.}} = 4,89 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle erforderte, bieten sich zunächst für die Besetzung der insgesamt acht Metallpunktlagen zweier aufeinandergestellter Zinkblendegitter die Strukturmodelle der Verbindungen " CdGa_2S_4 " (Raumgruppe $I\bar{4}$), " $\beta\text{-Cu}_2\text{HgJ}_4$ ", " MnIn_2Te_4 " (beide Raumgruppe $I\bar{4}2m$) und Defekt-" CuFeS_2 " (Raumgruppe $I\bar{4}2d$) an (siehe Abschnitt B 1.2.2.1.).

Tab. 20: Kristallographische Daten von MnGa_2Se_4

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I\bar{4}-S_4^2$
Achsen [$\text{\AA}$]*)	$a = 5,676(2), c = 10,760(3)$
Anzahl der Formeleinheiten/ /Elementarzelle	2
Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	
pyknometrisch	4,8
röntgenograph.	4,89
Punktlagenbesetzung:	
2a mit	2 Ga
2c mit	2 Ga
2d mit	2 Mn
8g mit	8 Se
Parameter	$x = 0,244, y = 0,265, z = 0,117,$
R-Wert	0,154

*) Standardabweichung der letzten Stelle in Klammern

Beim Vorliegen einer idealen kubisch dichtesten Kugelpackung der Selenatome sind für die Parameter x , y und z die Werte $1/4$, $1/4$, $1/8$ einzusetzen, die in der Raumgruppe $I\bar{4}$ unabhängig variierbar sind und sich so auf die verschiedenen kristallographisch erforderlichen Atomabstände zu den Metallpunktlagen einstellen können. Die Raumgruppe $I\bar{4}2m$ erfordert die Parameter-Bedingung $x = y$, so daß hier nur zwei unabhängige Parameter x und z zu variieren sind. Die Raumgruppe $I\bar{4}2d$ weist für die achtzählige Anionenpunktlage nur einen freien Parameter auf.

Bei der Parameterverfeinerung und einer genauen Analyse der Intensitätenabfolge zeigte sich schließlich, daß die beste Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Reflexintensitäten für das Modell mit der Raumgruppe $I\bar{4}$ erzielt werden konnte (Tab. 44). Der Richtigkeitsfaktor betrug nach einer Korrektur mit dem Regressionsverfahren 0,154. Die endgültigen Parameter, Bindungsabstände und Winkel sind den Tabellen 20 und 21 zu entnehmen.

B 2.2.3. Diskussion

Bei einer Translation der Atomkoordinaten um $1/2$, 0 , $1/4$ erkennt man, daß die gefundene Struktur mit dem HAHNschen Thiogallat-Modell identisch ist²⁵. Die Anionen bilden eine schwach verzerrte kubisch dichteste Kugelpackung, wodurch eine unterschiedliche Verzerrung der tetraedrischen Anionen-Koordination um die Kationen bewirkt wird. So sind die Anionen Koordinationstetraeder um eine Galliumpunktlage und Mangan in Richtung der c -Achse gestaucht ($2 \times 116^{\circ}50'$ und $4 \times 106^{\circ}00'$ um $2a$; $2 \times 111^{\circ}10'$ und $4 \times 108^{\circ}40'$ um $2c$) und um die zweite Galliumpunktlage gestreckt ($2 \times 106^{\circ}40'$ und $4 \times 110^{\circ}50'$ um $2d$). Die größten Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel ($109^{\circ}28'$) treten somit beim Gallium um die Punktlage $2a$ auf. Von den zwischen $3,758 \text{ \AA}$ und $4,183 \text{ \AA}$ variierenden Selen-Selen-Abständen finden sich die kürzesten um die unbesetzte Punktlage $2b$ (Se-Se: $2 \times 3,945 \text{ \AA}$ und $4 \times 3,758 \text{ \AA}$). Die Kationen-Anionen-Abstände von $2,397 \text{ \AA}$ und $2,401 \text{ \AA}$ zum Gallium sowie $2,534 \text{ \AA}$ zum Mangan stimmen gut mit der Summe der tetraedrischen Kovalenzradien überein (berechnet: Mn-Se $2,54 \text{ \AA}$, Ga-Se $2,40 \text{ \AA}$).

Tab. 21: Atomabstände und Winkel im MnGa_2Se_4

Selentetraeder um Gallium (Punktlage 2a)	
Ga-Se	4 x 2,401 Å
Se-Se	4 x 3,834 Å; 2 x 4,089 Å
Ga $\begin{smallmatrix} \text{Se} \\ \text{Se} \end{smallmatrix}$	4 x 106°00'; 2 x 116°50'
Selentetraeder um Gallium (Punktlage 2c)	
Ga-Se	4 x 2,397 Å
Se-Se	4 x 3,948 Å; 2 x 3,846 Å
Ga $\begin{smallmatrix} \text{Se} \\ \text{Se} \end{smallmatrix}$	4 x 110°50'; 2 x 106°40'
Selentetraeder um Mangan (Punktlage 2d)	
Mn-Se	4 x 2,534 Å
Se-Se	4 x 4,116 Å; 2 x 4,183 Å
Mn $\begin{smallmatrix} \text{Se} \\ \text{Se} \end{smallmatrix}$	4 x 108°40'; 2 x 111°10'
Selentetraeder um die Kationenleerstelle (Punktlage 2b)	
Se-Se	4 x 3,758 Å; 2 x 3,945 Å
Koordination der Selenatome	
Se-Ga	1 x 2,401 Å; 1 x 2,397 Å
Se-Mn	1 x 2,534 Å
Se $\begin{smallmatrix} \text{Ga} \\ \text{Mn} \end{smallmatrix}$	1 x 108°50'; 1 x 104°50'
Se $\begin{smallmatrix} \text{Ga} \\ \text{Ga} \end{smallmatrix}$	1 x 109°10'

B 2.3. MnGa₂Te₄

B 2.3.1. Darstellung und Charakterisierung

MnGa₂Te₄ *) lag nach dem Abkühlen als gut kristallisierter, grauer, spröder Regulus vor, der sich auch bei längerem Aufbewahren an der Luft röntgenographisch und optisch nicht veränderte. Die Einheitlichkeit der Probe wurde durch identische Pulveraufnahmen mehrerer Bruchstück nachgewiesen. Aus dem Reaktionsgut konnten rechteckige, quaderförmige Kristalle mit einer Größe bis zu 0,15 mm isoliert werden. Zur genauen röntgenographischen Charakterisierung dienten GUINIER-Pulver - (CuK_{α1}-Strahlung, Ge-geeicht⁷⁸) und Precessionaufnahmen (MoK_α-Strahlung, Zr-Filter).

B 2.3.2. Ergebnisse der röntgenographischen Strukturuntersuchung

Da die GUINIER-Aufnahmen sehr linienreich waren, mußte hier eine sehr große Elementarzelle vorliegen. Dabei fand man neben einigen starken Reflexen in der Abfolge einer Zinkblendezone mit $a \approx 6 \text{ \AA}$ zahlreiche schwächere Linien, die teilweise erst nach längerem Belichten auftraten.

Die Einkristallaufnahmen zeigten in der 0. Schicht, besonders in der a^*b^* -Ebene, einfache Symmetrien. Dagegen finden sich bei höheren Schichten in Richtung der c -Achse neben wenigen starken Reflexen zahlreiche sich dicht aneinanderreihende, schwache Reflexe, die eine Elementarkante von $\sim 48 \text{ \AA}$ bedingen. Da diese a^*c^* -Projektionen keine Symmetrie mehr erkennen ließen (Abb. 6), wurde die Elementarzelle über die Flächendiagonalen der ursprünglichen a^*b^* -Ebene mit Achsen von $a \cdot \sqrt{2} \approx 8,4 \text{ \AA}$ und der alten c -Achse aufgestellt. Least-Square-Verfeinerungen mit GUINIER-Daten ergaben die besten Übereinstimmungen für Zelldimensionen von $a = 8,477(7)$, $b = 8,474(7)$, $c = 48,31(4) \text{ \AA}$ und einem monoklinen Winkel β von $89,9^\circ$.

Eine genaue Analyse der Einkristalldaten zeigt aber ganz ungewöhnliche Auslöschungsregeln: (u = ungerade, g = gerade)

u u l fehlen ganz

u g l nur mit $l = 2n + 1$; $I_{hkl} = I_{h\bar{k}l}$; $(h+k+l = 2n)$

*) Dargestellt aus: Mn 99,99%, gepulv. (Schuchardt); Ga 99,999%, geschm. (Schuchardt).
Te 99,5%, gepulv. (Merck);

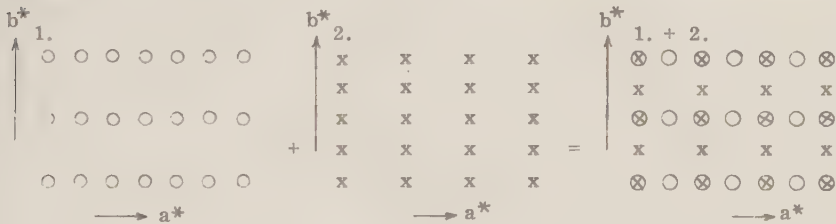
- g g l alle Reflexe mit $l = 2n + 1$ schwach bzw. unbeobachtet, $I_{hkl} \approx I_{h\bar{k}l}$
g u l alle Reflexe vorhanden, z.T. erhebliche Abweichungen zwischen I_{hkl} und $I_{h\bar{k}l}$

Das heißt, die (g u l)-Reflexe verstoßen etwas gegen die monokline Symmetrie und gegen das sonst mögliche innenzentrierte Gitter.

Die Grundzellenreflexe (flächenzentriertes Gitter des Tellurs mit $a \approx 6 \text{ \AA}$) sind erwartungsgemäß alle stark (gg8n: falls $h + k = 4n$; $l = 16n$; falls $h + k = 4n + 2$, $l = 16n + 8$).

Die ungewöhnlichen Auslöschungen (alle u u l fehlen) können im wesentlichen zwei Ursachen haben:

1. Der Kristall kann verzwillingt sein. Die pseudokubischen Zellen bieten dazu viele Möglichkeiten, deren überlagerte Reflexmuster die gefundenen Auslöschungen vortäuschen können. Falls zum Beispiel im 1. Zwillling $a = 8,4 \text{ \AA}$ und $b = 4,2 \text{ \AA}$ und im 2. $a = 4,2 \text{ \AA}$ und $b = 8,4 \text{ \AA}$ sind, ergeben sich die folgenden beiden reziproken Gitter:



das heißt, alle u u l wären ausgelöscht. Für eine Verzwillingung spricht noch folgende Beobachtung: Auf einer Precessionaufnahme hkl (mit den Achsen $\sim 6 \times 6 \text{ \AA}$) kommt man bei Drehung um 45° zu den Achsen $\sim 8,4 \times 8,4 \text{ \AA}$. Die monokline Spiegelachse kommt dabei gut heraus. In b^* -Richtung liegen benachbarte Linien 5,0 mm auseinander; aber in a^* -Richtung betragen diese Abstände abwechselnd 4,5 und 5,5 mm, d.h., diese Aufnahmen stammen eventuell nicht nur von einem Gitter. Aufnahmen höherer Schichten a^*b^* spalten bei verschiedenen Reflexen auf.

2. Es handelt sich hierbei um eine Modulationsstruktur, d.h. um mehrere gleichzeitig auftretende Überstrukturen mit unterschiedlichen Identitätsperioden. Die niedrige Symmetrie der Einkristallprojektionen sowie die alternierend wechselnden Reflexabstände würden dafür sprechen.

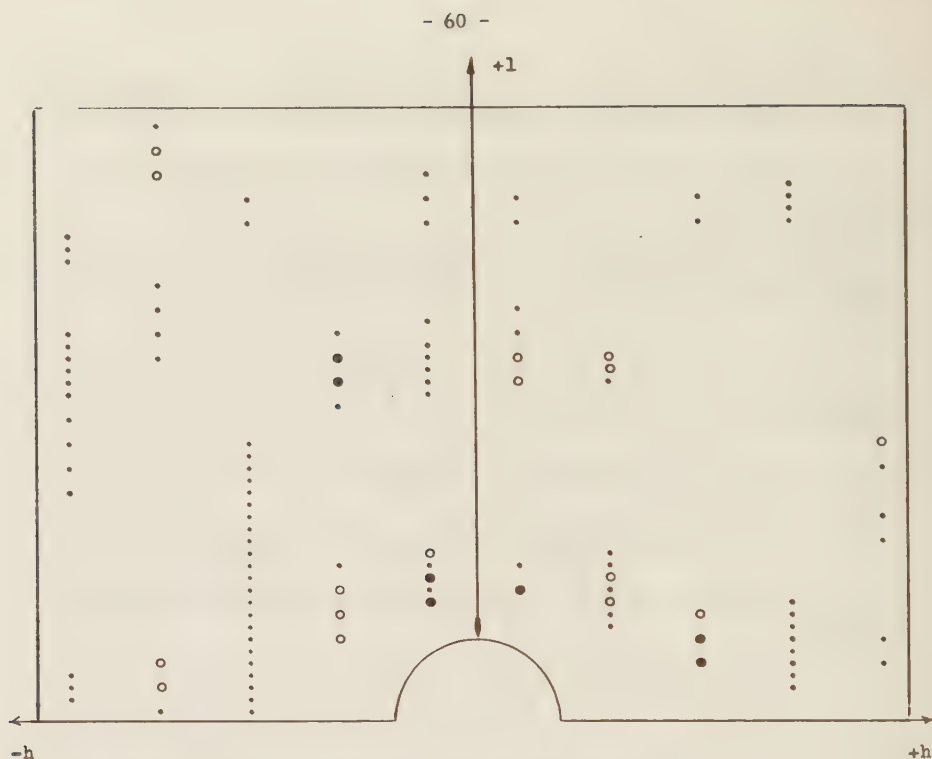


Abb. 6: (h1l)-Äquator im reziproken Gitter der Phase MnGa_2Te_4 .

.. = schwache, $\circ\circ$ = mittlere und $\bullet\bullet$ = starke Reflexintensitäten

Tab. 22: Kristallographische Daten von MnGa_2Te_4

Kristallsystem	monoklin
Achsen [$\text{\AA}$]*)	$a = 8,477(7)$; $b = 8,474(7)$; $c = 48,32(4)$; $\beta = 89,9^\circ$
Anzahl der Formeleinheiten/ /Elementarzelle	16
Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$] pyknometrisch röntgenograph.	5,2 5,39

*) Standardabweichung der letzten Stelle in Klammern.

Die Precessionaufnahme $h2l$ für die $\sim 6 \text{ \AA}$ -Zelle (für $\sim 8,4 \text{ \AA}$: $h, h-2, l$) zeigt gut, daß $g \text{ } g1$ vorkommt, $u \text{ } u1$ (z.B. $1, -1, l$ müßte in der Mitte liegen) nicht. Die Aufnahme $h1l$ ($\sim 6 \text{ \AA}$ -Achse) $\hat{=} h, h-1, l$ ($\sim 8,4 \text{ \AA}$) zeigt entsprechend abwechselnd Stäbe mit allen Reflexen $g \text{ } u1$ (z.B. $1, 0, l$) und nur mit jedem 2. Reflex $l = u$ (z.B. $0, 1, l$) (Abb. 6), welcher den $u \text{ } g1$ -Reflexen entspricht.

Da wegen der komplizierten Überstrukturen zur endgültigen Strukturaufklärung noch weitere Kristalle vermessen werden sollten, bietet sich in erster Näherung das folgende Bild: Die wenigen - durch besonders hohe Intensität ausgezeichneten - Reflexe lassen sich durch ein Gitter mit annähernd kubischer Symmetrie beschreiben ($a = b \approx c \approx 6,0 \text{ \AA}$); dies würde den Dimensionen vergleichbarer, einfacher, kubischer Zinkblendezelle entsprechen. Da alle übrigen Reflexe demgegenüber stark an Intensität abfallen, muß die Anordnung der Telluratome - die den Hauptstreubeitrag liefern - bereits durch diese kleine Zelle gegeben sein. Ist die kleine Zelle aufgrund des integralen Auslöschungsgesetzes

$$h_{kl} + k_{kl} = 2n; \quad h_{kl} + l_{kl} = 2n \quad (k_{kl} + l_{kl} = 2n)$$

flächenzentriert, sind die Telluratome bereits durch die Parameter

$$\begin{array}{l} 1/4 \quad 1/4 \quad 1/4; \\ 3/4 \quad 3/4 \quad 1/4; \\ 3/4 \quad 1/4 \quad 3/4 \text{ und} \\ 1/4 \quad 3/4 \quad 3/4 \end{array}$$

bezüglich der kleinen Zelle fixiert.

Eine genaue Fixierung der Kationen steht, bedingt durch die röntgenographisch schwierigen Verhältnisse noch aus.

B 2.3.3. Diskussion

Die Verbindung MnGa_2Te_4 kristallisiert somit ebenfalls in einer Überstruktur des Zinkblendegitters. Die Telluratome bilden darin eine leicht verzerrte kubisch dichteste Packung aus, worin die Kationen wahrscheinlich ebenfalls Tetraederplätze einnehmen.

Im Gegensatz zu den vorangegangenen Strukturen mit verdoppelter Zinkblendezelle werden bei der Phase MnGa_2Te_4 Überstrukturen beobachtet, die zu einer Vervielfachung der c -Achse führen. Diese Erscheinung findet sich bei zahlreichen ternären Chal-

kogeniden⁸⁸. So berichten beispielsweise F.P. GLASSER und L.S. DENT GLASSER¹⁷, daß es ihnen bei der Verbindung SrAl_2O_4 , trotz hervorragend ausgebildeter Einkristalle, aufgrund des Auftretens außerordentlich komplizierter Überstrukturen, noch nicht möglich war, die wahren Zelldimensionen zu klären, obwohl ihnen die entsprechende Unterzelle aufgrund der starken Reflexe bekannt ist. H. HAHN et al. berichten über das Auftreten komplizierter Überstrukturen bei ihren Untersuchungen der Kristallstrukturen ternärer Chalkogenide der Bor-Gruppenelemente²⁰.

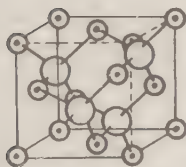
Gleiche Überstrukturen wurden bei den den Mangan-Verbindungen strukturell sehr ähnlichen ternären Magnesiumphasen^{12,65} MgAl_2Te_4 und MgGa_2Te_4 beobachtet, deren Strukturen ebenfalls nicht völlig aufgeklärt werden konnten¹⁵.

Die Überstrukturreflexe auf den Röntgendiagrammen des MnGa_2Te_4 deuten auf eine bei den Zinkblendephase häufige Erscheinung hin⁸⁸. Die Ordnung in den Überstrukturen kann dabei statistisch gestört sein, so daß für die Einkristallaufnahmen in c^* -Richtung des reziproken Gitters die Reflexe ineinanderlaufen, nicht mehr eindeutig indizierbar sind und einen verwaschenen, teilweise unterbrochenen Strich auf den Filmen ausbilden können (MgAl_2Te_4 ¹⁵, CdIn_2Se_4 ⁴⁶).

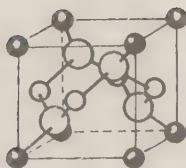
B 3. Diskussion zu den Zinkblende-Ordnungs-Varianten der Stöchiometrie AB_2X_4

B 3.1. Herleitung durch Abbau der Symmetrie

Die neu aufgeklärten Zinkblende-Varianten zur Stöchiometrie AB_2X_4 lassen sich zusammen mit den bereits bekannten durch zellen- und klassengleichen Symmetrieabbau der kubischen Zinkblende ableiten. Abbildung 7 zeigt, wie über Zwischenstufen die fünf bisher bekannten Ordnungsvarianten bzw. deren Raumgruppen entstehen (stark umrahmte Felder). Bisher konnten bei zwei verschiedenen Anionen A und B bei 25%igem Kationen-Unterschuß folgende Punktlagenbesetzungen, in der einfachen bzw. verdoppelten Zinkblendezone gefunden werden, die zu derartigen tetragonalen Überstrukturen führen; diese sollen im folgenden als Schichtenmodell erklärt werden:



1. Raumgruppe $F\bar{4}3m-T_d^2$ (Zinkblende-Typ): Die beiden Kationensorten A und B besetzen statistisch 75% einer vierzähligen Punktlage (Schichtenfolge . . . 11' . . .). Die Anionen nehmen eine weitere vierzählige Punktlage vollständig ein.



2. Raumgruppe $P\bar{4}2m-D_{2d}^1$ ("CdIn₂Se₄"-Typ): In der einfachen Zinkblendezone ordnen sich die Kationen auf zwei- und einzähligen Punktlagen. Die Sorte B (Höhe $z = 1/2$) sowie die Sorte A und eine unbesetzte Punktlage (Höhe $z = 0$) bilden jeweils eine Schicht. (Schichtenfolge . . . 12 . . .). Die Anionen besetzen in tetraedrischer Anordnung eine vierzählige Punktlage mit zwei freien Parametern.

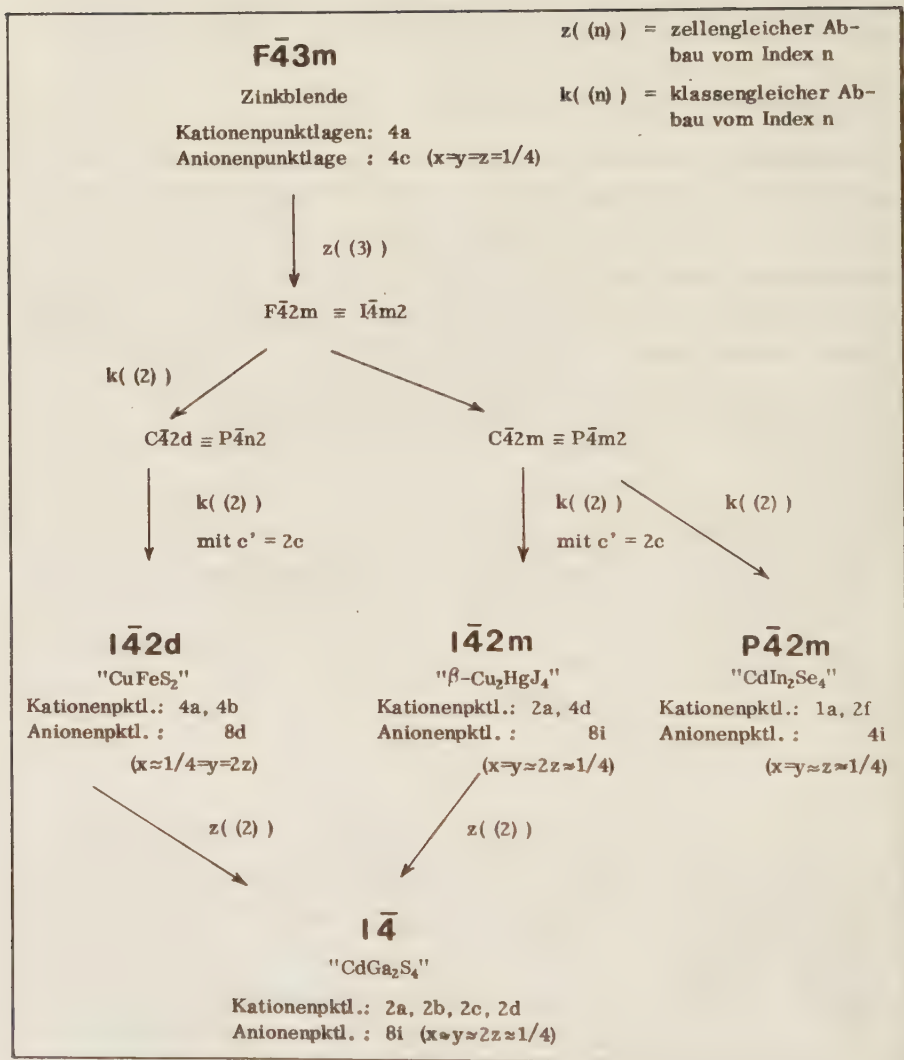
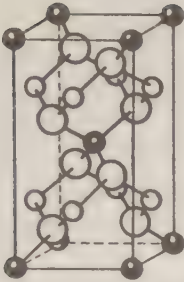
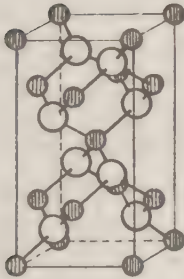


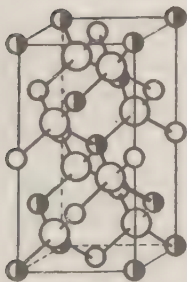
Abb. 7: Abbau der Symmetrie der kubischen Zinkblende zu den tetragonalen Strukturvarianten.



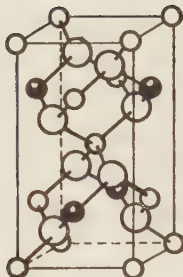
3. Raumgruppe $I\bar{4}2m-D_{2d}^{11}$ (" β - Cu_2HgJ_4 "-Typ): In einer verdoppelten Zinkblende-Zelle verteilen sich die Kationen schichtenweise geordnet auf eine vier- und eine zweizählige Punktlage, wobei die vierzählige, besetzt mit B, und die zweizählige mit A und einer unbesetzten zweizähligen Punktlage jeweils eine Schicht bilden (Schichtenfolge ... 121'2 ...). Die achtzählige Anionenpunktlage hat zwei freie Parameter.



4. Raumgruppe $I\bar{4}2m-D_{2d}^{11}$ (" $MnIn_2Te_4$ "-Typ): Mit seinen statistisch verteilten Metallen über die sechs besetzten Kationenpunktlagen stellt dieser Typ eine Vorstufe des vorangegangenen dar (Schichtenfolge ... 121'2 ...). Das ordnende Element ist die gesetzmäßig verteilte Lücke.



5. Raumgruppe $I\bar{4}2d-D_{2d}^{12}$ (Defekt-" $CuFeS_2$ "- oder Defekt-Chalkopyrit-Typ): Dieses eigentlich kationisch vollständig besetzte Modell, in dem die Metalle auf zwei jeweils vierzähligen Lagen geordnet sind, tritt auch mit einer statistischen Unterbesetzung einer Punktlage auf. In einer verdoppelten Zinkblende-Zelle sind gleichartig aufgebaute Schichten mit einer Hälfte B-Kationen und die andere Hälfte zu 50% mit A jeweils etwas gegeneinander versetzt (Schichtenfolge ... 11'1''1''' ...). Die achtzählige Anionenpunktlage hat nur einen freien Parameter.



6. Raumgruppe $I\bar{4}-S_4^2$ ("CdGa₂S₄"- oder Thiogallat-Typ):

In der verdoppelten Zinkblendezelle verteilen sich die Anionen geordnet auf drei zweizählige Punktlagen. Dabei wechselt sich eine Schicht mit gleichen Anteilen A- und B-Ionen mit einer Schicht mit B-Ionen und einer unbesetzten Punktlage ab (Schichtenfolge ... 121'2' ...). Die Anionen sitzen auf einer achtzähligen Punktlage, die drei unabhängige Parameter hat.

○ X

○ A

● B

○ 0,33 A + 0,67 B stat.

⊙ 0,25 A + 0,50 B stat.

● 0,50 A stat.

(Bei der Angabe der Schichtenfolge sind unterschiedlich aufgebaute Schichten mit verschiedenen Ziffern gekennzeichnet. Gleichartig aufgebaute Schichten, welche etwas gegeneinander versetzt sind, wurden durch ein oder mehrere Apostrophs unterschieden.)

Darüber hinaus erhebt sich allerdings noch die Frage, welche Einflüsse für das Auftreten der jeweiligen Strukturen verantwortlich sind. Einige mögliche Ursachen sollen im Folgenden diskutiert werden.

B 3.2. Diskussion unterschiedlicher Stabilitätskriterien

Ausschlaggebend für das Auftreten einer bestimmten Strukturvariante der Zinkblende bei einer Verbindung sind die sehr komplexen Vorgänge interatomarer Wechselwirkungen im Kristallgitter. Die Frage, warum eine bestimmte Verbindung in einen oder anderen Strukturtyp kristallisiert, läßt sich allgemein dahingehend beantworten, daß jede Verbindung die Gitteranordnung annehmen wird, die die größte Stabilität, d.h. die niedrigste Energie besitzt. (Das eventuelle Auftreten metastabiler Strukturen soll hier vernachlässigt werden.) Allgemein ist es allerdings sehr schwierig, die Gitterenergien theoretisch zu erfassen und zu vergleichen. Für den Fall reiner Ionenkristalle gibt es dafür aber einige Ansätze. Da die Zinkblendephase jedoch sicherlich keine reinen Ionenkristalle mehr sind, sollte geprüft werden, inwieweit sich die Gitterenergien der Zinkblendevarianten durch ihre kovalenten und elektrostatischen Bindungsverhältnisse unterscheiden lassen. Durch die gleichartig aufgebauten Strukturtypen ergeben sich eine Reihe von Vereinfachungen, so daß die Energiediskussion an leicht überschaubaren Modellen durchgeführt werden konnte.

B 3.2.1. Bindungskräfte

Eine genaue Einstellung der Bindungsgleichgewichte und damit der Abstände spielt für eine höchst mögliche Ausbeute an Bindungsenergie eine wichtige Rolle. Deshalb ist es bei stark unterschiedlichen Radien der A- und B-Ionen erforderlich, daß eine Ordnung eintritt. Im Gegensatz zu Zinkblenden mit statistischer Kationenverteilung und durchschnittlichen Bindungslängen der Kation zu den Anionen können sich in den tetragonalen Zinkblendevarianten individuelle Bindungsgleichgewichte einstellen.

Unter den Ordnungsvarianten dürfte die erhaltene Bindungsenergie bei " β -Cu₂HgJ₄"-Strukturen höher als bei Thiogallat-Strukturen liegen, da hier die Symmetrie einen einheitlichen Bindungsabstand zu dem Kation B zwingend vorschreibt. Die Thiogallat-Struktur ist hingegen niedriger symmetrisch und stärker verzerrt. Daraus resultieren oft unterschiedliche Abstände zu den B-Kationen, die energetisch ungünstig sind.

Bei der Kationenordnung treten bedingt durch die jeweils heterogene Koordinationssphäre außerdem sowohl bei den Kationen als auch bei den Anionen Verzerrungen der ursprünglich regulären Tetraeder-Koordinationen auf. Die untersuchten Verbindungen zeigen, daß in den Modellen das Kation in der Schicht $z = 0$ (Punktlage 0, 0, 0) die größten Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel aufweisen. Die beiden Strukturmodelle bieten nun entweder dem A- oder dem B-Kation die Möglichkeit, die stark verzerrte Position einzunehmen. Diese Position wird deshalb das Kation einnehmen, das bei dieser Verzerrung eine bessere Orbitalüberlappung der sp^3 -Hybride ausbilden kann.

Tab. 23: Bindungskriterien der Zinkblende-Ordnungsvarianten AB₂X₄

Bindungsenergie aus den Abständen	Zbl. $< "$ CdIn ₂ Se ₄ " $\approx "$ β -Cu ₂ HgJ ₄ " $> "$ CdGa ₂ S ₄ " $\approx$ Def.-"CuFeS ₂ "				
Tetraederverzerrung um die Kationen	A = B	A > B	A > B	A < B	A < B

Tolerieren beide Kationen Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel gleich gut, sind die Voraussetzungen für die "MnIn₂Te₄"-Struktur gegeben. Ähnlich wie das " β -Cu₂HgJ₄" ist das Modell nach "CdIn₂Se₄" zu diskutieren; die Bindungskriterien für das Thiogallat-Modell können in gleicher Weise für die Defekt-Chalkopyrit-Phasen entwickelt werden (siehe Abschnitt B 1.2.1.4.).

B 3.2.2. Elektrostatische Abstoßungskräfte

Die COULOMBSchen Abstoßungskräfte treten zwischen zwei gleich geladenen Ionen auf. Da alle Strukturtypen etwa gleiche Anordnungen der Anionengitter besitzen, kann die Anionenverteilung kaum ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal für die Modelle sein. Die Untersuchungen konzentrieren sich deshalb auf die Koordinationssphären der Kationen durch benachbarte Kationen.

Nun weiß man, daß zwei Kationen mit den Ladungen m und n im Abstand r eine Abstoßungskraft

$$K = \frac{m \cdot e \cdot n \cdot e}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{1}{r^2}$$

aufeinander ausüben. Die entsprechende aufzuwendende Energie, um diese Ionen aus dem Unendlichen auf ihren Abstand zu bringen beträgt:

$$E = \frac{m \cdot e \cdot n \cdot e}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \int_{\infty}^r \frac{1}{r^2} dr = \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot m \cdot n \cdot \frac{-1}{r};$$

Nähern sich mehrere Ladungen einem Ion, so summieren sich sicher in erster Näherung die Energien auf. Rechnet man sich nun für eine Kation die Abstände zu den übrigen aus, so kann man sich daraus und aus der Ladung der betreffenden Kationen einen Eindruck über den Energieaufwand verschaffen, den die Erstellung einer bestimmten Kationenkonstellation (= Zinkblendeordnung) erfordert.

Als Modell für die Energieberechnungen diene dabei eine allgemeine tetragonale Zinkblendezone, wobei COULOMBSche Wechselwirkungen der einzelnen Ladungsträger bis zu einer Reichweite von dreimal der tetragonalen a -Achse berücksichtigt wurden. Um das Rechenverfahren zu rationalisieren, wurden alle Modelle mit der Raumgruppe $\bar{14}$ beschrieben. Zunächst wurden unabhängig von der Ladung die reziproken Abstandssummen $\sum \frac{1}{r}$ für die Kationensorten (d.h. Punktlagen) untereinander gebildet.

Diskutiert man nun die elektrostatischen Wechselwirkungen anhand der reziproken Abstandssummen im Kationen-Schichtenmodell, so stellt sich heraus, daß sich hier besonders geringe Werte für die Partner einer Punktlage ergeben. Die nächst höheren reziproken Abstandssummen haben die Kationen zu den beiden Punktlagen der Nachbarschicht. Die stärksten Wechselwirkungen ergeben sich für die jeweiligen Punktlagen einer Schicht.

Rein qualitativ sieht man daraus schon, daß in der Verbindung CdGa_2S_4 besonders ungünstige elektrostatische Verhältnisse dann vorliegen, wenn eine Kationen-Verteilung nach " $\beta\text{-Cu}_2\text{HgJ}_4$ " gegeben ist. Die hohe reziproke Abstandssumme zwischen Partnern einer Schicht würden bedingt durch die hohen Ladungen ($\text{Ga}^{3\oplus}\text{-Ga}^{3\oplus}$) ungünstig zum Tragen kommen. Die Kationen verteilen sich deshalb so, daß Cadmium und Gallium in einer Schicht sitzen; daraus resultiert eine entsprechend geringere Wechselwirkung mit dem zweiten Gallium in der Nachbarschicht.

Aus ähnlichen Überlegungen sollte man für Cu_2HgJ_4 eine Energieminimum erreichen, wenn sich das zweiwertige Quecksilber und die Lücke in einer Schicht befinden.

Es konnte nun rechnerisch ermittelt werden, daß für eine allgemeine Verbindung $\text{A}^n\text{B}_2^m\text{X}_4$ die Thiogallatstruktur dann elektrostatisch günstiger ist, wenn $n < m$ ist. Umgekehrt führt die " $\beta\text{-Cu}_2\text{HgJ}_4$ "-Struktur zu einem elektrostatischen Energieminimum für $n > m$.

Wie bereits mehrfach erwähnt, besitzt die Defekt-Chalkopyrit-Struktur eine Thiogallat-Nahordnung (Abschnitt B 1.2.1.4.). Im Bereich, in dem interatomare elektrostatische Wechselwirkungen eine Rolle spielen, unterliegen diese Strukturen deshalb denselben Argumentationen. Die pseudokubische " CdIn_2Se_4 "-Struktur weist eine der " $\beta\text{-Cu}_2\text{HgJ}_4$ "-Struktur weitgehend ähnliche Schichtenfolge auf. Da bei ihr übernächste Schichten allerdings nicht "auf Lücke" sitzen, ist die Kationen-Konstellation dort in jedem Fall etwas energiereicher als die eines entsprechenden " $\beta\text{-Cu}_2\text{HgJ}_4$ "-Modells.

Tab. 24: Vergleich der elektrostatischen Abstoßungskräfte der Zinkblende-Ordnungsvarianten $\text{A}^n\text{B}_2^m\text{X}_4$.

Abstoßungskräfte	
für $n < m$	$\text{Zbl.} > \text{"CdIn}_2\text{Se}_4\text{"} \gtrsim \text{"}\beta\text{-Cu}_2\text{HgJ}_4\text{"} > \text{"CdGa}_2\text{S}_4\text{"} \approx \text{Def. - "CuFeS}_2\text{"}$
für $m > n$	$\text{Zbl.} > \text{"CdIn}_2\text{Se}_4\text{"} \gtrsim \text{"}\beta\text{-Cu}_2\text{HgJ}_4\text{"} < \text{"CdGa}_2\text{S}_4\text{"} \approx \text{Def. - "CuFeS}_2\text{"}$

Obwohl diese Überlegungen über die bisherigen rein qualitativ geführten Betrachtungen hinausgehen²⁵, stellen sie noch eine grobe Näherung dar. Zur endgültigen Klärung der gitterenergetischen Fragen sollten hier noch verfeinerte Berechnungen unter Einbeziehung der Anionen nach Ansätzen von MADELUNG und BORN gemacht werden^{5,87}. Unabhängig davon kann jetzt schon gesagt werden, daß die Diskussion der Stabilität an-

hand der elektrostatischen Verhältnisse im Kristall vor allem bei kleinen Kationen-Kationen-Abständen und in Verbindungen mit stärker ionischem Charakter eine wichtige Rolle spielen wird, so zum Beispiel annehmend von den Telluriden zu den Sulfiden.

B 3.3. Diskussion der tetragonalen Verzerrung der AB_2X_4 -Phasen

Mit zu den auffallendsten Eigenschaften der tetragonalen Zinkblendephase gehören die individuell wechselnden Achsverhältnisse c/a . Für die Chalkopyritphasen ABX_2 wurden diese bereits mit einer in der Strukturchemie sehr gebräuchlichen Diskussion anhand der Elektronegativitäten empirisch erfaßt⁵⁴. Dies führte bei den in dieser Arbeit untersuchten AB_2X_4 -Verbindungen zu wenig aussagekräftigen Ergebnissen, was sicher durch die unterschiedlichen Strukturmöglichkeiten begründet ist, in denen diese Stöchiometrie kristallisieren kann. Stattdessen wurden die tetragonalen Verzerrungen anhand eines "Modells der starren Ionen" als Kugelpackungseffekt diskutiert.

Auch hier ist es wieder nützlich, sich des Schichtenmodells zu bedienen. Aus den mehrfach genannten Gründen gelten deshalb für die " $CdIn_2Se_4$ "-Struktur ähnliche Argumentationen, wie für das " β - Cu_2HgJ_4 "-Modell. Deshalb werden im Folgenden nur die " $CdGa_2S_4$ "- und die " β - Cu_2HgJ_4 "-Struktur diskutiert. Da die Verhältnisse bei den Anionen, bedingt durch die Verzerrung der Kugelpackung, schwer abzuschätzen sind, sollen auch diese vernachlässigt werden.

Ausschlaggebend für die a- und b-Achse ist sicher die vollbesetzte Schicht in $z = 1/4$ bzw. $3/4$. Demgegenüber ist die Schicht $z = 0$ bzw. $1/2$, welche nur halb besetzt ist, beliebig kontrahierbar. Für den Abstand zweier Kationen wird nun die Summe ihrer Kovalenz-Radien gesetzt. Diese entspricht der halben Flächendiagonalen aus $a \times b$ und kann in die a- bzw. b-Achse umgerechnet werden.

Die c-Achse wird bestimmt von der Koordination der Punktlage 0, 0, 0 (2. Punktlage der Schicht $z = 0$ unbesetzt) durch die Schicht $z = 1/4$. Mittels der Anionen wirkt hierbei ein mittlerer kovalenter Radius aus $z = 1/4$ auf die Schicht $z = 0$. Der Abstand zweier Ionen aus Nachbarschichten ergibt sich deshalb als Summe des mittleren kovalenten Radius aus der Schicht $z = 1/4$ und dem des Ions in der Punktlage 0, 0, 0. Diese Entfernung entspricht der halben Flächendiagonalen in der Rechtecksfläche $a \times c/2$. Daraus und aus der schon bekannten a-Achse läßt sich die c-Achse ermitteln.

Rechnerisch sind für eine Verbindung AB_2X_4 drei Fälle zu unterscheiden:

Kovalenz-Radien	" β - Cu_2HgJ_4 "	" $CdGa_2S_4$ "
$r_A < r_B$	$c/a < 2$	$c/a > 2$
$r_A > r_B$	$c/a > 2$	$c/a < 2$
$r_A \approx r_B$	$c/a \approx 2$ (bzw. auch " $MnIn_2Te_4$ "-Struktur möglich)	

Da es sich bei den Anionen um eine verzerrte Kugelpackung handelt, ist es rechnerisch schwierig abzuschätzen, in wie weit die Anionen das Achsverhältnis beeinflussen. Ein Vergleich zwischen den Literaturdaten und eigenen theoretischen Berechnungen am Kationen-Schichtmodell, wies darauf hin, daß ein derartiger Einfluß nur dann gegeben ist, wenn die kovalente Kationen-Radien-Differenz groß ist, d.h. wenn die Verzerrung durch die Kationenpackung ohnehin stark ist; in diesem Fällen verringert sich der Wert des Achsverhältnisses c/a noch etwas.

Aus den Berechnungen können noch einige weitere Schlüsse gezogen werden, die in guter Übereinstimmung mit dem bisher vorliegenden Datenmaterial aus der Literatur sind:

1. Für ein gegebenes Anion ist die Verzerrung um so größer, je größer die Differenz der kovalenten Radien (c/a : $CdGa_2Te_4$ 1,94 - $CdIn_2Te_4$ 2,00, $ZnAl_2Se_4$ 1,98 - $CdAl_2Se_4$ 1,85²⁵).
2. Durch die Anionen wird die Kationenkugelpackung um einen zusätzlichen Betrag aufgeweitet. Deshalb treten in Verbindungen mit großen Anionen die kleinsten Abweichungen vom Wert zwei auf.

(c/a : $CdGa_2S_4$ 1,81 - $CdGa_2Se_4$ 1,87 - $CdGa_2Te_4$ 1,94)

Die Richtigkeit der Strukturbetrachtungen konnte an bisher vorliegenden Verbindungen nur in einigen Fällen geprüft und bestätigt werden (Abb. 8). Da die meisten Literaturdaten über Defektzinkblenden aus den fünfziger Jahren stammen, konnte wegen fehlender EDV-Möglichkeiten und der weniger ausgereiften röntgenographischen Aufnahmetechnik (DEBYE-SCHERRER) nicht immer zwischen den Strukturmodellen unterschieden werden.

Die Ergebnisse sind für Verbindungen nützlich, bei denen aufgrund des gleichmäßigen Streubeitrags der A- und B-Kationen röntgenographisch nicht mehr zwischen den Strukturmodellen unterschieden werden kann. So besitzt z.B. die Verbindung $ZnGa_2S_4$ ein

Achsverhältnis knapp unter zwei (1,97). Demnach sollte ihr eine Thiogallatstruktur zugeschrieben werden.

Die Verzerrung von Chalkopyritphasen konnten mit diesen einfachen stereometrischen Betrachtungen am Modell der starren Ionen nicht erklärt werden. Eine Analyse der Literaturdaten der Verbindungen $A^{1\oplus} B^{3\oplus} X_2^{2\ominus}$ zeigt allerdings, daß neben einer Diskussion der Elektronegativitäten⁵⁴ auch Packungseffekte eine Rolle spielen können. So ergeben sich hier z.B. Achsverhältnisse unter zwei, wenn der kovalente Radius r ($A^{1\oplus}$) kleiner r ($B^{3\oplus}$) ist. Entsprechende Werte um zwei oder etwas darüber ergeben sich im umgekehrten Fall. (Beispiele für c/a): $CuAlS_2$ (1,96) - $CuInS_2$ (2,01) - $AgInS_2$ (1,92)²³). In diesem Zusammenhang beachtenswert sind auch graduelle Unterschiede vom Achsverhältnis c/a je nach der Größe der Radiendifferenz ($AgInS_2$ (1,92) - $AgAlS_2$ (1,80)²³).

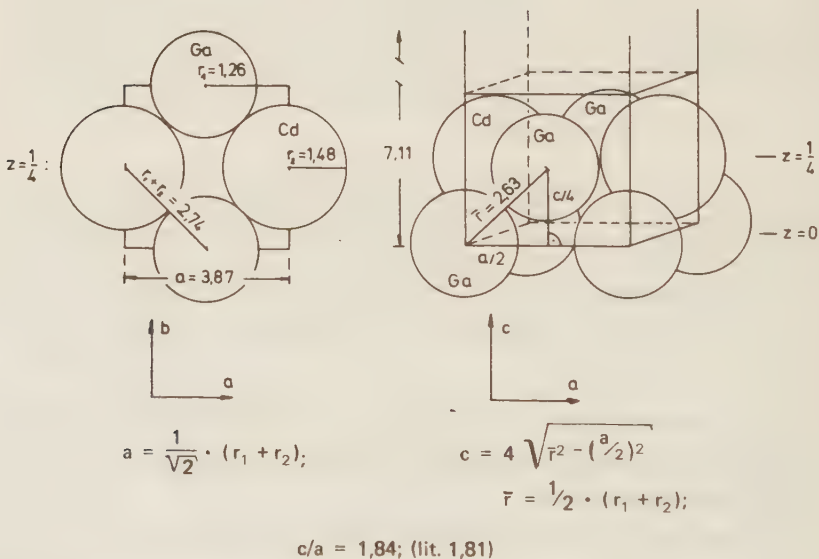


Abb. 8: Berechnung des Achsverhältnisses c/a aus den kovalenten Tetraederradien am Beispiel der Verbindung $CdGa_2S_4$ (Thiogallat). (Alle Längenangaben in Ångström)

B 4. Hochdruck-Phasenumwandlungen einiger einheitlicher Normaldruckmodifikationen

B 4.1. Kubische Hochdruckphasen des Al_2S_3 und Al_2Se_3 mit Defekt-Spinellstruktur

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Hochdruckreaktionen binärer und ternärer Chalkogenide von Elementen der III. Hauptgruppe⁶¹ interessierte uns auch das Verhalten von Al_2S_3 und Al_2Se_3 bei hohen Drücken. Beide Verbindungen kristallisieren bei Atmosphärendruck in Varianten des Wurtzitgitters^{14,16,74,76}. Für Al_2S_3 wurde daneben eine kubische Modifikation beschrieben⁷³, in der ein Teil der Kationen oktaedrisch koordiniert ist. Dieses kubische Al_2S_3 entstand bei der Einwirkung von Schwefeldampf auf ein Al-As-Gemenge und enthält 2% Arsen im Gitter eingebaut. Seine Dichte ist etwa 15% höher als die der übrigen Al_2S_3 -Modifikationen.

Die Ausgangsverbindungen wurden durch Umsetzung stöchiometrischer Gemenge der Elemente *) und anschließendes Tempern bei 800°C in Quarzampullen dargestellt. Die röntgenographischen Daten der homogenen Produkte stimmten mit den Literaturwerten überein. Für die Hochdruckversuche (Simple-Squeezer-Apparatur) befanden sich die eingesetzten Verbindungen in Halteringen aus Reinnickel und waren durch Platinscheiben gegen die Druckstempel abgedeckt. Die Proben wurden sodann auf den gewünschten Druck und die Versuchstemperatur (400-600°C) gebracht, nach zweistündigem Tempern auf Raumtemperatur abgeschreckt und anschließend wieder auf Atmosphärendruck entspannt. Wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit von Al_2S_3 und Al_2Se_3 mußten die Probenpräparation und das Justieren der Hochdruckstempel in der Glovebox vorgenommen werden. Die stets mikrokristallinen Reaktionsprodukte (Ausbeute max. 5 mg) wurden wiederum in der Glovebox in Markröhrchen eingeschmolzen und röntgenographisch untersucht (DEBYE-SCHERRER-Verfahren).

Für beide Chalkogenide konnten Hochdruckumwandlungen beobachtet werden. Die DEBYE-SCHERRER-Diagramme der neuen Phasen waren kubisch indizierbar (Tab. 45 und 46). Beim Al_2S_3 gelang eine teilweise Umwandlung bereits bei 5 kbar (unter Druckgrenze in der verwendeten Versuchsanordnung); sie war ab 20 kbar vollständig. Al_2Se_3 begann sich erst bei 20 kbar umzuwandeln; die Hochdruckphase war ab 45 kbar röntgenographisch rein. Der Existenzbereich der kubischen Phasen reicht bis mindestens 75 kbar

*) Al 99,5%, gepulv. (Schuchardt), S z.A., gepulv. (Schuchardt), Se 99,99%, gepulv. (Schuchardt)

(obere Grenze des untersuchten Druckbereichs), dabei schwankten die Gitterkonstanten der bei verschiedenen Drücken erhaltenen Präparate geringfügig ($\pm 0,02 \text{ \AA}$). Tempert man die Hochdruckphasen unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei Normaldruck, bleibt kubisches Al_2S_3 bis 700°C , kubisches Al_2Se_3 bis 350°C unverändert. Erst bei höheren Temperaturen beginnt mit merklicher Geschwindigkeit die Rückumwandlung in die Ausgangsphasen.

Abfolge und Intensitäten der Interferenzen machten für die kubischen Phasen Defekt-Spinellstruktur (Raumgruppe $\text{Fd}3\text{m}-\text{O}_h^7$) wahrscheinlich. Intensitätsrechnungen (Intensitäten mit Strichgraukeil abgeschätzt, keine Absorptionskorrektur) bestätigten diese Vermutung (Tab. 25). Die Anionen besetzen die Punktlage 32e. Die Parameter $x_s = 0,383$ und $x_{se} = 0,381$ zeigen, daß die Anordnung deutlich von einer idealen kubisch dichtesten Packung ($x = 0,375$) abweicht. Aufgrund der Stöchiometrie $\text{Al}_2\text{X}_3 = \text{Al}_{21,33}\text{X}_{32}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) müssen von insgesamt 24 möglichen Kationenplätzen 2,66 unbesetzt bleiben. Überraschend ergab sich, daß beide Kationenpunktlagen nicht vollständig besetzt sind. Allerdings ist die Unterbesetzung der Punktlage 16d nur gering. Man muß annehmen, daß die Kationenverteilung in den kubischen Phasen in Abhängigkeit von den p, T-Bedingungen bei der Darstellung geringfügig variieren kann. Dafür sprechen auch die beobachteten Schwankungen der Gitterkonstanten in den verschiedenen Hochdruckproben. Überstrukturlinien, die auf eine geordnete Verteilung von besetzten und unbesetzten Kationenplätzen hindeuten¹¹, wurden von uns nicht gefunden. Die Verzerrung der dichtesten Anionenpackung bewirkt eine Angleichung der Al-X-Bindungslängen. Die AlX_4 - und AlX_6 -Abstände unterscheiden sich nur um 5,0% (Al_2S_3) bzw. 7,1% (Al_2Se_3) (Tab. 25).

Das durch Hochdrucksynthese erhaltene kubische Al_2S_3 ist bis auf den fehlenden Arsengehalt identisch mit dem von SCHÄFER et al.⁷³ beschriebenen kubischen Al_2S_3^*). Damit ist die Frage noch offen, ob es sich um eine echte Hochdruckmodifikation handelt. Die untere Druckgrenze für die Bildung aus hexagonalem Al_2S_3 konnte nicht festgelegt werden, da aus apparativen Gründen keine kleineren Drücke als 5 kbar angewandt werden konnten. Die im Vergleich zu anderen Hochdruck-Thiospinellen (CdAl_2S_4 , HgAl_2S_4 ⁵⁸) ungewöhnlich hohe Rückumwandlungstemperatur bei Normaldruck könnte auch dafür sprechen, daß das kubische Al_2S_3 eine bei 1 bar stabile Tieftemperaturmodifikation darstellt,

*) Eine erneute Strukturbestimmung ergab, daß auch in diesem die Anordnung der Anionen von einer idealen kubisch dichtesten Packung abweicht ($x = 0,378$). Die Verzerrung ist allerdings etwas geringer als in den Hochdruckproben.

Tab. 25: Kristallographische Daten der kubischen Hochdruckphasen von Al_2S_3 und Al_2Se_3 .

	Al_2S_3 *)	Al_2Se_3 **)
Kristallsystem	kubisch	
Raumgruppe	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}-\text{O}_h^7$	
Achsen	$a = 9,94 \text{ \AA}$	$a = 10,45 \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	$V = 982,0 \text{ \AA}^3$	$V = 1141,7 \text{ \AA}^3$
Anzahl der Formeleinheiten/ /Elementarzelle	$Z = 10,66$	$Z = 10,66$
Dichte (röntgenographisch)	$\rho = 2,71 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho = 4,51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Dichteerhöhung bei der Druckumwandlung	15,4%	13,4%
Punktlagen	5,49 Al(I) stat. in 8a 15,84 Al(II) stat. in 16d 32 S in 32e mit $x_s = 0,383$	5,49 Al(I) stat. in 8a 15,84 Al(II) stat. in 16d 32 Se in 32e mit $x_{se} = 0,381$
R-Wert	0,101	0,087
Atomabstände		
Al(I)-4S(Se)	2,29 $\text{\AA}$	2,37 $\text{\AA}$
Al(II)-6 S(Se)	2,41 $\text{\AA}$	2,55 $\text{\AA}$
Al(I)-Al(I)	4,30 $\text{\AA}$	4,53 $\text{\AA}$
Al(I)-Al(II)	4,12 $\text{\AA}$	4,33 $\text{\AA}$
Al(II)-Al(II)	3,51 $\text{\AA}$	3,70 $\text{\AA}$
S(Se)-3 S(Se)	3,29 $\text{\AA}$	3,52 $\text{\AA}$
S(Se)-6 S(Se)	3,52 $\text{\AA}$	3,70 $\text{\AA}$
S(Se)-3 S(Se)	3,74 $\text{\AA}$	3,87 $\text{\AA}$

*) Dargestellt bei 40 kbar, 400°C.

**) Dargestellt bei 60 kbar, 600°C.

deren Bildung aus den bei hohen Temperaturen zunächst gebildeten Modifikationen kinetisch gehemmt ist. Damit würde das Verhalten des Al_2S_3 dem des ZnAl_2S_4 ^{25,77} ähneln, das bei 1 bar und 1000°C aus einer Tieftemperaturmodifikation mit Spinellstruktur in eine Hochtemperaturmodifikation mit wurztitähnlicher Struktur übergeht. Das würde bedeuten, daß ein geringer Arsengehalt die Aktivierungsenergie für die Umwandlung des Al_2S_3 in die Tieftemperaturmodifikation herabsetzt.

B 4.2. Hochdruckphasen des $\text{CuInAl}_4\text{Se}_8$ und $\text{AgInAl}_4\text{Se}_8$ mit Spinellstruktur

Die quaternären Selenide $\text{CuInAl}_4\text{Se}_8$ und $\text{AgInAl}_4\text{Se}_8$ kristallisieren bei Atmosphärendruck in Varianten des Zinkblendegitters⁶⁶. Alle Kationen sind tetraedrisch koordiniert. Da die analogen Sulfide $\text{CuInAl}_4\text{S}_8$ und $\text{AgInAl}_4\text{S}_8$ im dichteren Spinellgitter kristallisieren, in dem bereits zwei Drittel der Kationen oktaedrisch koordiniert sind, erwarteten wir für die Selenide Hochdruckumwandlungen zu Spinellphasen. Derartige druckinduzierte Strukturumwandlungen waren schon bei ternären Seleniden (ZnAl_2Se_4 , CdAl_2Se_4 , HgAl_2Se_4) gefunden worden⁵⁸.

Die Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften⁶⁶ durch Umsetzung eines stöchiometrischen Gemenges der Elemente *) in evakuierten Quarzampullen bei Temperaturen bis 800°C dargestellt. Aussehen und Gitterkonstanten stimmten gut mit den Literaturangaben überein. Die Hochdruckversuche wurden in einer Zweitempelapparatur vom Simple-Squeezer-Typ durchgeführt. Hierbei befanden sich die eingesetzten Verbindungen in Pyrophyllitringen zwischen zwei Platinscheiben. Die Proben wurden sodann auf den gewünschten Druck und die Versuchstemperatur von 600°C gebracht, nach zweistündigem Tempern auf Raumtemperatur abgeschreckt und wieder auf Normaldruck entspannt. Die Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindungen machte besondere experimentelle Vorkehrungen erforderlich, über die an anderer Stelle berichtet wird (Abschnitt C 1.2.2.2.).

Wegen der geringen Ausbeuten (max. 5 mg) wurden die Hochdruckproben ausschließlich röntgenographisch nach dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren untersucht. Für die Strukturbestimmung wurden die Intensitäten aus verschiedenen stark belichteten Aufnahmen visuell abgeschätzt (Strichgraukeil), angeglichen und ohne Absorptionskorrektur in die Rechnung eingesetzt.

*) Cu elektrolyt., gepulv. (Merck); Ag 99,999%, krist. (Schuchardt); Al 99,5%, gepulv. (Schuchardt); In puriss., Stücke (Fluka); Se 99,999%, gepulv. (Schuchardt).

Bei den Hochdruckversuchen wandelten sich $\text{CuInAl}_4\text{Se}_8$ und $\text{AgInAl}_4\text{Se}_8$ in Phasen um, deren DEBYE-SCHERRER-Diagramme sich kubisch indizieren ließen (Tab. 47 und 48). Abfolge und Intensitäten der Interferenzen deuteten auf die erwartete Spinellstruktur hin. Strukturrechnungen (Raumgruppe $\text{Fd}3\text{m}-\text{O}_h^7$) bestätigen diesen Befund. Die 32 Selenatome in der Elementarzelle besetzen die Punktlage 32e, die insgesamt 24 Kationen verteilen sich über die Punktlagen 8a (Tetraederlücken) und 16d (Oktaederlücken). Nach mehrfacher Variation des Selenparameters x_{Se} und der Kationenverteilung wurden schließlich die Werte der Tab. 26 erhalten. Allerdings ist eine eindeutige Zuordnung der drei Kationensorten zu Tetraeder- oder Oktaederplätzen mit röntgenographischen Methoden allein nicht möglich. Es wurde deshalb angenommen, daß sich die d^{10} -Kationen $\text{Cu}^{\oplus}$ und $\text{Ag}^{\oplus}$ mit ihrer ausgeprägten Neigung zu tetraedrischer Koordination vollständig auf der Punktlage 8a befinden. Wie bei den binären Aluminiumchalkogeniden⁶² scheint die Kationenverteilung auch von den p, T-Bedingungen bei der Darstellung abzuhängen.

Tab. 26: Kristallographische Daten der Hochdruckphasen von $\text{CuInAl}_4\text{Se}_8$ und $\text{AgInAl}_4\text{Se}_8$.

	$\text{CuInAl}_4\text{Se}_8$ *)	$\text{AgInAl}_4\text{Se}_8$ **)
Kristallsystem	kubisch	
Raumgruppe	$\text{Fd}3\text{m}-\text{O}_h^7$	
Achsen	$a = 10,56 \text{ \AA}$	$a = 10,69 \text{ \AA}$
Anzahl der Formeleinheiten/ Elementarzelle	$Z = 4$	$Z = 4$
Dichte (röntgenographisch)	$\rho = 5,17 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho = 6,30 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Dichteerhöhung bei der Druckumwandlung	15,4%	14,1%
Punktlagen	4,0 Cu + 3,4 In + 0,6 Al stat. in 8a; 0,6 In + 15,4 Al stat. in 16d; 32 Se in 32e mit $x_{\text{Se}} = 0,384$	4,0 Ag + 2,7 In + 1,3 Al stat. in 8a; 1,3 In + 14,7 Al stat. in 16d; 32 Se in 32e mit $x_{\text{Se}} = 0,384$
R-Wert	0,103	0,122

*) Dargestellt bei 27 kbar, 600°C.

***) Dargestellt bei 30 kbar, 600°C.

Die Hochdruck-Spinellphasen wurden bei beiden Verbindungen ab 16 kbar, 600°C beobachtet und waren im Druckbereich 30 kbar frei von Ausgangsmaterial. Sie konnten röntgenographisch bis 75 kbar (obere Grenze des untersuchten Druckbereiches) verfolgt werden, wobei jedoch ab etwa 40 kbar besonders bei der Silberverbindung zusätzliche Zersetzungsprodukte auftraten. Gleichzeitig veränderten sich die Gitterkonstanten geringfügig. Über die Natur der Zersetzungsreaktion besteht noch keine Klarheit. Die neuen Hochdruckphasen waren bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur metastabil. Erst bei 340°C ($\text{CuInAl}_4\text{Se}_8$) bzw. bei 300°C ($\text{AgInAl}_4\text{Se}_8$) erfolgte rasche Rückumwandlung zu den Ausgangsphasen.

B 4.3. Kubische Hochdruckphase des CuIn_5Te_8

Druckinduzierte Strukturumwandlungen ternärer Chalkogenide mit Elementen der III. Hauptgruppe und zinkblendeähnlichen Strukturen sind bereits seit längerem bekannt. Im allgemeinen geht das tetraedrische Ausgangsgitter in verschiedene höher koordinierte Phasen über⁶¹.

Es gelang, ähnliche Hochdruckumwandlungen auch für das ternäre Chalkogenid CuIn_5Te_8 mit zinkblendeähnlicher Struktur nachzuweisen.

Die Hochdruckexperimente wurden in einer Zweitempelapparatur vom Simple-Squeezer-Typ ausgeführt (siehe Anhang). Die Proben befanden sich in einem Nickelring zwischen zwei Platinscheiben. An der Probe wurde zunächst der gewünschte Druck eingestellt und dann auf die Versuchstemperatur aufgeheizt. Nach 2 Stunden wurde rasch abgekühlt und danach erst der Druck von der Probe genommen. Die erhaltenen Reaktionsprodukte wurden röntgenographisch nach dem DEBYE-SCHERRER-Pulververfahren untersucht.

Die Ausgangsverbindungen wurden durch Reaktion stöchiometrischer Gemenge von Indium, Kupfer und Tellur^{*)} dargestellt. Die Gitterkonstanten stimmten mit den Literaturangaben überein^{52, 68}. CuIn_5Te_8 kristallisiert bei Normaldruck in einem zinkblendeähnlichen Gitter mit geordneter Lückenverteilung. Das Achsverhältnis beträgt 2,00.

*) In puriss., Stücke (Fluka), Cu elektrolyt., gepulv. (Merck), Te 99,5%, gepulv. (Merck)

Die Hochdruckphase des CuIn_5Te_8 entsteht zunehmend ab Drücken über 10 kbar. Ab 30 kbar und einer Temperatur von 600°C ist die Probe vollständig umgewandelt. Der Existenzbereich der einheitlichen HD-Phase war sehr schmal, so daß bereits ab 35 kbar Zersetzung in mehrere kubisch flächenzentrierte Phasen eintrat³⁵. Tempert man die reine abgeschreckte Hochdruckphase bei Normaldruck, so tritt ab 250°C Rückumwandlung in die Ausgangsstruktur auf; sie ist nach fünf Tagen vollständig.

Auffallend variiert die Gitterkonstante der Hochdruckphasen in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen bis zu $0,11 \text{ \AA}$ ($= 1,8\%$). Die kleinsten Gitterkonstanten wurden für die unvollständigen Umwandlungen bis 20 kbar, die größten für die getemperten Phasen nach drei Tagen gefunden. Auch bei der Ausgangsphase wurden Gitterkonstantenänderungen, allerdings nur von bis zu $0,03 \text{ \AA}$, beobachtet. Die Zinkblendephase, deren

Tab. 27: Kristallographische Daten von CuIn_5Te_8

Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$F\bar{4}3m-T_d^2$
Achsen	$a_0 = 6,088 \text{ \AA}$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	1/2
Dichte (röntg.)	$\rho = 6,10_0 \text{ g/cm}^3$
Dichteerhöhung bei der Druckumwandlung	2,3%
Punktlagen	
Cu	0,25 Cu statistisch in 4a 0,25 Cu statistisch in 4c
In	2,5 In statistisch in 4a
Te	4 Te in 4b
R-Wert	16,6%
Atomabstände [$\text{\AA}$]	
Cu(4a) - Te(4b)	3,04
In (4c) - Te	2,64
Te - Te	4,31
Cu(4a) - In(4c)	2,64

Gitter sich unter Druck nicht meßbar änderte, zeigte die kleinsten Werte bei der Phasenumwandlung der HD-Phasen nach eintägigem, die größten nach fünftägigem Tempern.

Linienlagen und Reflexabfolge machten für die gefundene Hochdruckphase eine NaCl-Struktur wahrscheinlich (mit Graukeil abgeschätzt, ohne Absorptionskorrektur). Allerdings glichen sich die berechneten den beobachteten Reflexen besser an, wenn die Hälfte des vorhandenen Kupfers aus den Oktaeder- in die Tetraederlücken des Tellurgitters gehoben wurden. Diese von reinen NaCl-Strukturtyp etwas abweichenden Verhältnisse lassen sich gut mit der Raumgruppe $F\bar{4}3m-T_d^2$ beschreiben. So ergibt sich das beste Modell für eine vollständige Besetzung der Anionen-Punktlagen 4b durch Tellur und eine statistische des Indiums und 50% des Kupfers in den Oktaederlücken 4a. Die 2. Hälfte der Kupferatome nimmt die tetraedrisch koordinierte Punktlage 4c statistisch ein.

Für die Abweichungen der Gitterkonstanten bei den unterschiedlichen Präparaten sind vermutlich ebenfalls Schwankungen im Besetzungsverhältnis Oktaeder/Tetraederlücken verantwortlich. Ähnliche statistische Modelle wurden an tetragonalen Zinkblendephase bestätigt. Röntgenstrukturanalytisch konnte dies für das CuIn_5Te_8 allerdings mit den Pulverdaten wegen des geringen Streubeitrags des Kupfers nicht mit genügender Sicherheit nachgewiesen werden.

C Anhang

C 1. Experimentelles

C 1.1. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Zur Darstellung der Verbindungen wurden die Elemente im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis in eine Quarzampulle unter Argon eingeschmolzen. In Anlehnung an ein Verfahren von M. ROBBINS et al. wurde sodann mit einer Geschwindigkeit von 200°C/12 Stdn. auf 900°C aufgeheizt, vier Tage bei dieser Temperatur getempert und anschließend innerhalb 24 Stdn. wieder abgekühlt⁶⁶. Waren die Proben danach röntgenographisch noch nicht einphasig, wurde das Reaktionsgut quantitativ entnommen, feinst verrieben und nochmals den beschriebenen Arbeitsgängen unterworfen. Abweichungen von diesem Verfahren sind bei den einzelnen Verbindungen vermerkt.

C 1.2. Hochdruckapparaturen

Für die Hochdruckversuche wurden hydraulische Öldruckpressen verwendet, die in koaxialer Richtung Druckkräfte auszuüben vermögen. Eine wichtige Rolle bei der Druckübertragung auf die Probe spielen dabei die Hochdruckstempel, welche zwischen die Hubzylinder der hydraulischen Presse zu liegen kommen. Je nach den Anforderungen sind hierfür zwei Apparaturen mit verschiedenen Formen und Materialien verwendet worden.

C 1.2.1. Belt-Apparatur

C 1.2.1.1. Aufbau

Abbildung 9 zeigt sämtliche Teile einer modifizierten "Belt"-Anordnung, wie sie bei den Synthesen der quaternären Halogenidchalkogenide verwendet wurden. Für die Versuche wird das System zwischen die Stahlstempel ($\varnothing$ 20 cm) einer handelsüblichen 230-to-Presse (Fa. WEBER, Stgt.-Uhlbach) gebracht. Sie unterscheidet sich von der bekannten HALL'schen Beltapparatur³³ durch eine etwas veränderte Formgebung des stützenden Gürtels.

Flache Stahlscheiben (a), die aus Gründen der Stabilität aus mehrfach ineinander geschrumpften Ringen bestehen, tragen in ihrer Mitte die konischen Druckstempel (d) aus

Wolframcarbid-Hartmetall. Diese drücken von oben und unten auf einen Hochdruckeinsatz (Abb. 10 und 11), in dessen Zentrum sich der zylindrische Probenraum befindet.

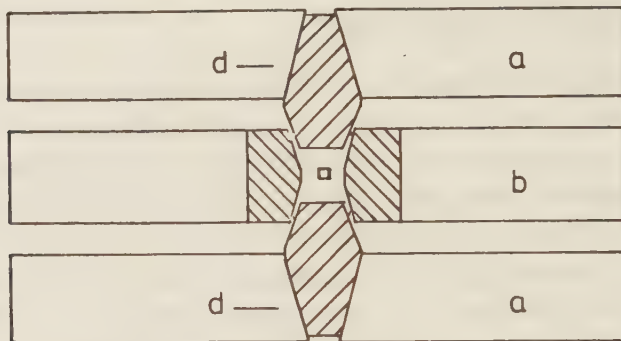


Abb. 9: Koaxialer Schnitt durch die Beltanordnung.

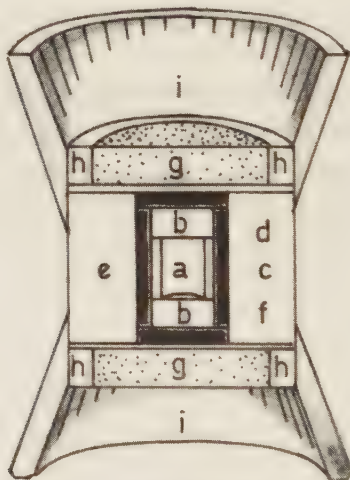
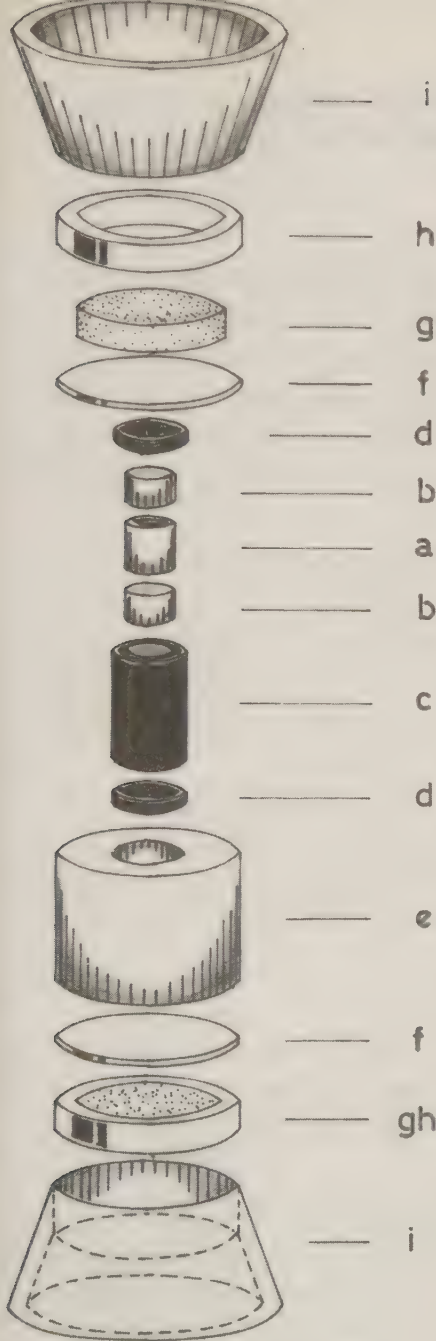


Abb. 10: Hochdruckeinsatz gegenüber Abb. 9 vergrößert gezeichnet.

Ein Stahlgürtel (b) um den Hochdruckeinsatz, der ebenfalls aus aufgeschrumpften Ringen besteht, stützt den Probenraum und verhindert so weitgehend ein seitliches "Ausfließen". Dadurch wird es möglich, das nutzbare Probenvolumen groß zu halten und gleichzeitig intern zu heizen.

Die interne Heizung führt letztlich auch zu der Vielzahl von wärme- und stromisolierenden, elektrisch leitenden und plastisch verformbaren Bauteilen des Einsatzes, wie sie in den Abbildungen 10 und 11 dargestellt sind.



Das zu einer Tablette kompaktierte Reaktionsgut (3 x 3 mm) befindet sich in einem Pyrophyllit-Röhrchen (a), dessen Ausgänge durch je einen zylindrischen Deckel aus demselben Material verschlossen werden. Dieser Probenraum erwies sich als hinreichend chemisch inert und schützt die Probe vor der direkten Einwirkung der umgebenden Heizröhre (c) mit Deckel (d) aus Graphit. Der elektrische Kontakt wird nach oben und unten über dünne Molybdänscheiben (f) fortgeführt, mit denen sich über schmale Eisenringe (h) eine Stromleitung zu den Hochdruckstempeln ergibt. An den Stempeln liegt nun eine niedertransformierte Wechselspannung (0-6 V) an, die am Widerstand des Graphitröhrchens bei Stromstärken bis zu 200 A abfällt.

Die dabei erzeugten hohen Temperaturen machen neben einer Wassenumlauf-Kühlung eine gute Wärmeisolation zu den Druckwerkzeugen erforderlich. Die Korundscheiben (g) erfüllen diese Aufgabe gegenüber den Stempeln; in Richtung des seitlichen Gürtels erfolgt die Strom- und Wärmeisolation durch die Pyrophyllit-Röhre (e).

Die Röhre (e) bildet mit den konischen Manschetten (i) außerdem das plastische und gleichzeitig zähe Medium, das bei allen "offenen" Druckapparaturen als Drucküberträger auf die Probe und gleichzeitig als Dichtung gegenüber dem Außenraum dient. Während sich unter Druck um den Probenraum hydrostatische Verhältnisse einstellen,

Abb. 11: Explosionszeichnung des Hochdruckeinsatzes (Erklärung siehe Text).

fällt der Druck in den schmalen Ausflußzonen schnell auf Atmosphärendruck ab, wobei Trägheit und Reibung des Pyrophyllits den tatsächlichen Ausfluß gering halten.

C 1.2.1.2. Druck und Temperaturmessung

Druckbestimmungen an Apparaturen, die nicht der einfachen Beziehung $\text{Druck} = \text{Kraft} / \text{Stempelfläche}$ gehorchen, müssen über Eichkurven ausgeführt werden. Als Fixpunkt diente, neben den gebräuchlichen Leitfähigkeitsspüngen des Wismuts (25,4 kbar) und Thalliums (36,7 kbar), eine Widerstandsänderung des AgJ bei 3 kbar³⁴. Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte und damit der apparative Fehler betrug etwa $\pm 10\%$. Mit diesen Werten ließ sich der Druck im Probenraum als lineare Funktion des manometrisch ablesbaren hydraulischen Öldrucks darstellen.

Die Temperaturmessung an der Probe während des Versuchs mit Mikromantel-Thermoelementen (Fa. Philips Thermocoax, $\varnothing$ 0,3 mm) erwies sich als sehr problematisch. Man muß das Thermoelement gegen alle stromführenden Teile isolieren, durch die dünne Pyrophyllit-Manschette über eine Bohrung an die Probe heranführen und schließlich noch gegen den Graphitofen isolieren. Wegen der Kleinheit der ganzen Anordnung wird so ein Versuch in der Vorbereitung sehr aufwendig.

Es zeigte sich nun, daß die Temperatur in guter Näherung von der im Graphitofen verbrauchten Energie abhängig ist. In Eichreihen wurde sodann ein Diagramm erstellt, aus dem die Temperatur an der Probe als Funktion der elektrischen Leistung^{*)} entnommen werden kann. Die dabei auftretenden Fehler von bis zu $\pm 50^\circ\text{C}$ bei 1200°C waren für präparative Zwecke nicht störend.

Das verfügbare relativ große Probenvolumen (ca. 28 mm^3) machte die Beltapparat für die Synthesen der quaternären Halogenidchalkogenide unentbehrlich. Nur so konnte bei der Einwaage der binären Ausgangsverbindungen die gewünschte Stöchiometrie gewährleistet werden.

Eine handlichere Hochdruckapparat war dagegen für die Untersuchungen an den hydrolyseempfindlichen Aluminiumchalkogeniden wünschenswert. Wegen der einphasigen Ausgangsverbindungen ist es hierbei auch kein Nachteil, wenn nur geringste Mengen verarbeitet werden können. Diesen Anforderungen entsprach die Zwei-Stempel-Apparat.

*) gemessen mit einem Wattmeter (Fa. Elima, 25-1).

C 1.2.2. Zwei-Stempel-Apparatur

C 1.2.2.1. Aufbau

Eine im Prinzip sehr einfache Anordnung zur Erzeugung hoher Drücke ist das von P.W. BRIDGMAN⁸ entwickelte Zwei-Stempel-System (Abb. 12). Die Hochdruckprobe befindet sich in einem flachen Haltering (b) zwischen den plangeschliffenen Stirnflächen zweier konischer Hochdruckstempel (a). Wegen des unkomplizierten Aufbaus und der einfachen Handhabung wird diese Anordnung auch "Simple-Squeezer" genannt. Damit die Anlage einwandfrei bei den Versuchen arbeitet, muß man allerdings noch einige Kriterien bei der Materialauswahl und Probenpräparation beachten.

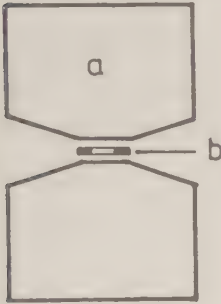


Abb. 12: Zwei-Stempel-Apparatur

Je nach den mechanischen Anforderungen wurde mit unterschiedlichen Stempelformen und Materialien gearbeitet.



a) Ganzstahlstempel aus hochwarmfestem Werkzeugstahl (RC-65) verwendete man im unteren Druckbereich. Ihre Festigkeit nimmt bei hohen Temperaturen und Drücken allerdings stark ab, so daß ab etwa 30 kbar und 600°C starke plastische Verformung oder Bruch eintritt.



b) Hartmetallstempel (Widia GT/5, Krupp) mit aufgeschlumpftem Stahlmantel (RGT 15, Röchling) haben sich bis 100 kbar und 600°C bewährt; wegen des hohen Preises der großen Hartmetallteile fanden sie allerdings keine routinemäßige Verwendung.



c) Hartmetallstempel (GL 5, GL 10 Leucodur) auf Silberfolie in einem Mantel aus hochwarmfestem Stahl (RGT 15, Röchling) gelagert. Da nach dem Bruch des kleinen Hartmetallkerns die teuren Stahlmäntel neu bestückt und weiterverwendet werden konnten, wurde dieser Typ für einen Großteil der Versuche zwischen 30 und 80 kbar herangezogen.

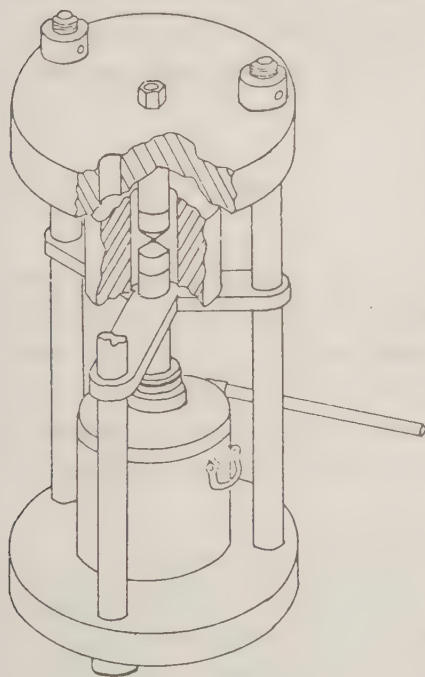
Abb. 13: Hochdruckstempel (koaxialer Schnitt).

Wegen ihrer extremen Hydrolyseempfindlichkeit mußten die Aluminiumchalkogenide unter Feuchtigkeitsausschluß präpariert werden. Die Vorbereitung und Verarbeitung der Hochdruckproben wurde deshalb in einer Glovebox (Fa. Mecaplex, Typ 3111) unter N_2 -Schutzgas (P_2O_5 getrocknet) vorgenommen.

Die Simple-Squeezer-Anordnung wurde dort wie üblich mit der Probe beschickt und im Justiergerät (siehe Abb. 14) fixiert. So konnten die Proben, ohne mit der Außenluft in Berührung zu kommen, zur hydraulischen Presse transportiert werden. Nach der Hochdruckbehandlung wurden sie in gleicher Anordnung wieder in die Glovebox geschleust, die Probe in Markröhrchen gefüllt, mit Fett verschlossen und anschließend außerhalb abgeschmolzen und in die Röntgenkammern überführt.

Die eigentlichen Hochdruckversuche wurden sodann in einer Dreisäulen-Zweistempel-Presse (Fa. Tem-Press, State College, Pennsylvania, USA) ausgeführt (Abb. 15).

C 1.2.2.2. Druck- und Temperaturmessung



Aus dem Durchmesser der großen Hubzylinder der Presse und der Stirnfläche der Hochdruckstempel läßt sich für den abgelesenen hydraulischen Öldruck der wirk-same Nominaldruck an der Probe berechnen. Da man dabei weitgehend ideale Verhältnisse annimmt, können die einzelnen angegebenen Druckgrößen lediglich als in sich konsistente Werte angesehen werden. Von den realen Drücken weichen sie möglicherweise um einen konstanten Faktor ab. Für den gewünschten Nominaldruck konnte aus einem Diagramm (Nominal/Öldruck) für verschiedene Stirnflächengrößen der manometrisch ablesbare hydraulische Pressendruck entnommen werden. Größere Druckschwankungen während des Versuchs glich ein kontaktgesteuerter Druckkonstanz-regler aus.

Abb. 15: Dreisäulen-Zweistempel-Apparatur

Wegen der Schwankungen des hydraulischen Drucks, Manometerfehler, Veränderung der wirksamen Stempelflächen und Reibung bei der Druckübertragung⁵⁵ dürfte selbst bei größter Sorgfalt ein Fehler von $\pm 2-3$ kbar nicht vermeidbar gewesen sein.

Während der Druckbehandlung konnten die Druckstempel außerdem mittels eines Elektromotors oszillierend koaxial gegeneinander verdreht werden. Die dabei auf die Probe wirkenden starken Scherkräfte setzen erfahrungsgemäß die kinetische Hemmung einer Druckreaktion herab, ohne das Gleichgewicht der Druckumwandlung zu verschieben¹⁰.

Da die Hochdruckumwandlungen bei Raumtemperatur häufig kinetisch gehemmt sind, wurden die Proben zusammen mit den Druckstempeln durch einen eng anliegenden Elektroofen extern beheizt. Die Stempel der Simple-Squeezer-Anordnung werden somit im Gegensatz zur Belt-Apparatur mit der Probe aufgeheizt. Deshalb konnten die Untersuchungen nur bis höchstens 700°C durchgeführt werden. Bei höheren Temperaturen ist die Festigkeit der Stempel für die Hochdruckuntersuchungen nicht mehr ausreichend.

Mit einem Thermoelement wurde die Temperatur am Außenrand des Proberinges gemessen. Vergleichsmessungen im Inneren der Probe hatten ergeben, daß bei dieser vereinfachten Anordnung der Temperaturgradient zwischen Probe und Außenrand des Halteringes bis 600°C max. $\pm 10^\circ\text{C}$ beträgt. Über einen Regler konnte die Außentemperatur auf $\pm 5^\circ\text{C}$ konstant gehalten werden.

C 1.3. Differential-Kalorimetrie

Die direkte Messung der spezifischen Wärme einer Probe ist möglich, wenn ein Präparat einem linearen Temperaturprogramm ausgesetzt wird. Dann ist der Wärmefluß, der der Probe zugeführt wird, proportional ihrer spezifischen Wärme. Wird dieser Wärmefluß als Funktion der Temperatur gemessen und mit dem einer Standardprobe bei gleichen Bedingungen verglichen, so kann die spezifische Wärme der Probe als Funktion der Temperatur gemessen werden. Diese Methode ist bequemer als die adiabatische Kalorimetrie.

Die Messungen wurden an einem Perkin-Elmer "Differential-Scanning-Calorimeter" (DSC) durchgeführt. Dieses Gerät kompensiert auf elektrische Weise thermische Energieänderungen in der Probe. Dazu hat das DSC zwei Temperatur-Kontrollsysteme. Das erste überwacht die Durchschnittstemperatur der beiden Probenbehälter mit einem Platin-Widerstandsthermometer. Das zweite registriert auftretende Temperaturdiffe-

renzen zwischen Proben- und Vergleichssubstanz und gleicht diese Unterschiede durch Zufuhr von Wärme aus. Die zur Kompensation differentiell zugeführte elektrische Energie zeigt als Ordinate eines Schreibers die Wärmetönung der Probe an.

Auf die genaue Handhabung des Gerätes soll hier nicht näher eingegangen werden; sie wurde bereits an anderer Stelle beschrieben⁵¹.

C 2. Röntgenographische und rechnerische Verfahren

C 2.1. Pulvertechnik

Da die Hochdruckproben nur mikrokristallin anfielen, wurden sie mit Pulververfahren untersucht.

Für die Untersuchungen an den hydrolyseempfindlichen Aluminiumchalkogeniden wurde ausschließlich in DEBYE-SCHERRER-Kammern gearbeitet (Kammerradius 57,40 mm, CuK_α -Strahlung, Ni-Filter), wobei die Präparate in Markröhrchen luftdich verschlossen waren. Nach derselben Methode wurden auch die Temperreaktionen untersucht. Vorteilhaft war hier, daß die oft geringen Substanzenmengen nur einmal präpariert werden mußten. In den Markröhrchen konnten sie sodann mehrmals sowohl zum Tempern als auch für röntgenographische Aufnahmen verwendet werden.

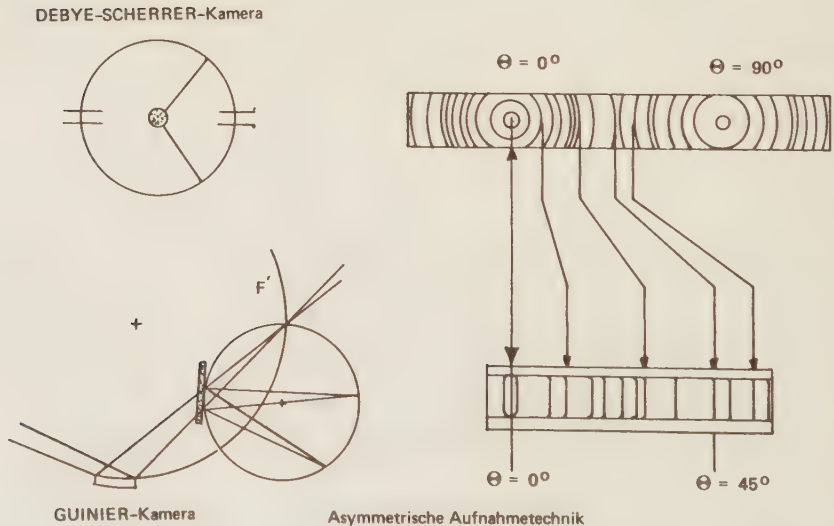


Abb. 16: Vergleich von DEBYE-SCHERRER- und GUINIER-Kammern und Filmen.

Für alle übrigen Proben wurden GUINIER-Kammern verwendet (Fa. R. Huber, Typ 641, $K\alpha_1$ -Strahlung *). Diese Aufnahmetechnik bietet bei kürzeren Belichtungszeiten eine höhere Auflösung der Reflexe und bessere Eichmöglichkeiten. Der Filmzylinder und das flächenhaft aufgetragene Präparat liegen auf einem Fokussierungskreis nach SEEMANN-BOHLIN.

C 2.1.1. Indizierung und Gitterkonstantenbestimmung

Auf den Filmen wurden mit einem Koinzidenzmaßstab (Fa. Hartmann & Braun, Typ 941) die Thetawerte auf $\pm 0,03$ mm ermittelt. Die Gitterkonstanten aus DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen wurden für alle kubischen Phasen durch Extrapolation von a gegen $\Theta = 90^\circ$ ermittelt^{39,48,81}.

Beim GUINIER-Verfahren konnten aufnahmetechnische Fehler durch eine Eichung mit Germanium ($a = 5,6576 \text{ \AA}$ ⁷⁸) korrigiert werden.

Soweit die Indizierung nicht sofort erkannt wurde, erfolgte sie nach einem Verfahren von de WOLFF⁸⁹. Daraus konnten mit einem Indizier- und Verfeinerungsprogramm (E. ECKER u. N. HOFFMANN, Mineralog. Inst. Uni. Karlsruhe) die zunächst nur grob erhaltenen Gitterkonstanten verfeinert werden. Die zugehörigen Standardabweichungen Δa ermittelte man aus den relativen Fehlern zwischen berechneten und beobachteten d -Werten. Für eine Anzahl von n Reflexen ergibt sich

$$\Delta a = \pm a_{\text{ber.}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(d_{\text{obs}}/d_{\text{ber}})_i - 1]^2}{n-1}} ;$$

C 2.1.2. Bestimmung der Dichte und der Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

Die experimentellen Dichtebestimmungen wurden mit Ausnahme der Simple-Squeezer-Proben (zu wenig Substanz) in einem 1 ml Pyknometer mit Toluol als Sperrflüssigkeit durchgeführt. Dabei betrug der Meßfehler ca. $\pm 5\%$ bei den Beltproben (Einwaage 50-80mg)

*) Mit einem JOHANNSEN-Monochromator ausgeblendet und fokussiert.

und für die Normaldruckphasen $\pm 3\%$ (Einwaage ca. 150 mg). Daraus wurde die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle berechnet zu:

$$z = \frac{V_E \cdot N_L \cdot \rho_{\text{exp}}}{MG} ; \quad *)$$

$$\text{wobei } \rho_{\text{exp}} = \frac{\rho_{\text{Tol}}}{1 - (\Delta P_{\text{Py}}/m)} ; \quad **)$$

Die röntgenographische Dichte errechnet sich entsprechend zu:

$$\rho_{\text{rönt}} = \frac{z \cdot MG}{V_E \cdot N_L} ; \quad *)$$

C 2.1.3. Bestimmung und Berechnung der relativen Reflexintensitäten

Hierzu wurden die Reflexintensitäten unterschiedlich lange belichteter Pulveraufnahmen durch Vergleich mit einem Strichgraukeil abgeschätzt, angeglichen und gemittelt. Die so erhaltenen relativen Intensitäten konnten zunächst ohne weitere Korrekturen in die Strukturberechnungen eingesetzt werden. Hierfür mußten zunächst einige wahrscheinliche Strukturmodelle erstellt und die zugehörigen Reflexintensitäten berechnet werden.

Die Pulverintensitäten I_{ber} für einen Reflex mit den Indizes hkl berechnen sich aus dem Strukturfaktor (F) und den Korrekturgrößen Polarisations- (P), Lorenz- (L) und geometrischer Faktor (G) sowie der Flächenhäufigkeit (H), der Absorption (A) und dem Temperaturfaktor (β).⁷²

$$I_{\text{ber}} = F^2 \cdot P \cdot L \cdot G \cdot H \cdot A \cdot \beta;$$

*) V_E = Volumen der Elementarzelle; N_L = Loschmidtsche Zahl;

ρ_{exp} = experimentelle Dichte; MG = Molekulargewicht

**) ρ_{Tol} = Dichte des Toluols ($0,867 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)⁹

ΔP_{Py} = Massendifferenz des Pyknometers mit und ohne Probe

m = Probeneinwaage

Lagen mehrere Reflexe so nahe beieinander, daß eine Auflösung nicht mehr möglich war, wurden sie getrennt berechnet und dann aufsummiert. Die so erhaltenen Intensitäten wurden nun den beobachteten I_{obs} über einen Proportionalitätsfaktor angeglichen.

Neben einer genauen Analyse der Intensitätsabfolge diene als Maß für die Genauigkeit einer Struktur der R-Wert, der definiert ist mit

$$R = (\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{ber}}|) / \sum I_{\text{obs}} ;$$

C 2.1.4. Intensitätenkorrekturen

Bei den DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen wurden störende Absorptionseffekte (CuIn_5Te_8) durch verdünnte Präparate (Markröhrchenpulver) und entsprechend längere Belichtungszeiten beseitigt.

Nach Abschluß der Rechnungen mit Daten von GUINIER-Filmen zeigte es sich, daß die Reflexintensitäten bei niedrigen Beugungswinkeln zu stark beurteilt wurden, wofür eine intensivere Untergrundstreuung in diesem Bereich verantwortlich war. Bei höheren Glanzwinkeln dagegen wurden die Intensitäten wegen einer apparativen Reflexverbreiterung beim Vergleich mit Schwärzungsstrichen konstanter Breite zu schwach abgeschätzt.

Theoretisch ergibt sich die Reflexbreite B in Abhängigkeit vom Beugungswinkel mit:

$$B = k \cdot \frac{1}{\cos \Theta} ;$$

Die Konstante k hängt vom Kammerradius, der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung und je nach Präparat von der Korngröße und dem sog. Gestaltfaktor ab (Huber, GUINIER-Manual 6.4.0).

Diese Fehler, welche die Linienverbreiterung und die Untergrundstreuung je nach Probe individuell verursachen, können nicht exakt erfaßt werden. Die Intensitäten wurden deshalb mit folgenden, allgemein gültigen, statistischen Ausgleichsverfahren korrigiert:

Man hat in einem Diagramm N Punkte (Koordinaten x_i, y_i) um die Abszisse statistisch verteilt ($\bar{y} = \sum_i y_i = 0$). Tritt bei den y-Werten nun ein x-abhängiger, systematischer

Fehler auf, legt man durch die Punkte eine sog. Regressionskurve^{*}). Mit der alten Ordinate und der Regressionskurve als Abszisse entsteht ein neues fehlerkorrigiertes Punktfeld in einem meist nicht kartesischen Diagramm.

Wie die GUINIER-Filme zeigten, können die Fehler bis $\Theta = 45^\circ$ gut mit einer linearen Regressionskurve (Gerade) erfaßt werden, für die folgende Formel gilt:

$$y = a_1 + a_2 x ;$$

$$a_1 = \frac{\sum_i y_i \sum_i x_i^2 - \sum_i x_i \sum_i (x_i y_i)}{N \sum_i x_i^2 - (\sum_i x_i)^2} ;$$

$$a_2 = \frac{N \sum_i x_i y_i - \sum_i y_i \sum_i x_i}{N \sum_i x_i^2 - (\sum_i x_i)^2} ;$$

In der Praxis setzt man für x die Θ -Werte, für y den zugehörigen Wert $(I_{\text{obs}}/I_{\text{ber}} - 1)$ ein. Da schwächere Intensitäten erfahrungsgemäß einen größeren relativen Fehler aufweisen, wurden nur solche größer 3% I_{max} (stärkster Reflex) für die Berechnung verwendet. Die korrigierten Intensitäten I_{korr} ergeben sich aus der Geradengleichung zu

$$I_{\text{korr}} = I_{\text{obs}} - I_{\text{ber}} (a_1 + a_2 \Theta) ;$$

Mit diesen Intensitäten und den alten Parametern wurde sodann ein neuer Richtigkeitsfaktor berechnet.

C 2.2. Einkristalltechnik

Ein Teil der Normaldruckphasen lag als Einkristall vor. Von den Kristallen wurden Precession- (MoK_α -Strahlung, Zr-Filter) und Weissenbergaufnahmen (CuK_α -Strahlung, Ni-Filter) angefertigt. Sie dienten zur Ermittlung der genäherten Gitterkonstanten, der Lauesymmetrie und der Interferenzbedingungen. Die Reflexintensitäten wurden anschließend in einem Siemens-Einkristalldiffraktometer (AED) vermessen (MoK_α -Strahlung, Zr-Filter).

Da eine vollständige Einkristall-Strukturaufklärung lediglich am MnIn_2Te_4 durchgeführt wurde, wird die weitere Datenverarbeitung dort im Zusammenhang beschrieben (siehe B 2.1.).

^{*}) Regressionskurve: Nach Definition müssen die Abstandsquadrate der y -Werte von den Punkten zur Kurve ein Minimum bilden.

Tab. 28: PULVERDATEN VON AG IN2 J TE3 5/500 DEF., ZINKBLENDPHASE (GUINIER) C) K ALPHA 1, GE-GEEICHT A = 5,55758 ANGST.)

H K L	D[DBS] [Å]	D[BER] [Å]	I[DBS]	I[BER]
1 1 1	3,6237	3,6231	100,0	105,0
2 0 0	3,1383	3,1377	4,5	3,9
2 2 0	2,2183	2,2187	73,5	66,0
3 1 1	1,8619	1,8721	52,3	48,3
2 2 2	1,8109	1,8115	1,5	1,0
4 0 0	1,5682	1,5688	12,0	13,3
3 3 1	1,4391	1,4397	19,7	21,5
4 2 0	1,4030	1,4032	1,5	1,2
4 2 2	1,2805	1,2309	33,8	28,3
5 1 1/ 3 3 3	1,2072	1,2077	16,2	19,2
4 4 0	1,1091	1,1093	15,1	17,2
5 3 1	1,0605	1,0507	21,8	26,8

D-WERTE BERECHNET FÜR DIE GITTERKONSTANTE
a = 5,274(2) ANGSTRÖM

Tab. 29: PULVERDATEN VON AG IN2 J SF3 5/500 DEF., ZINKBLENDPHASE (GUINIER) C) K ALPHA 1, GE-GEEICHT A = 5,55758 ANGST.)

H K L	D[DBS] [Å]	D[BER] [Å]	I[DBS]	I[BER]
1 1 1	3,3888	3,3704	100,0	101,4
2 0 0	2,9345	2,9352	0,5	0,1
2 2 0	2,0755	2,0752	83,5	75,4
3 1 1	1,7707	1,7705	48,4	46,1
2 2 2	--	1,6752	--	0,0
4 0 0	1,4679	1,4581	14,2	13,0
3 3 1	1,3475	1,3472	15,4	18,6
4 2 0	--	1,3131	--	0,0
4 2 2	1,1987	1,1787	28,8	32,8
5 1 1/ 3 3 3	1,1303	1,1301	17,5	20,6
4 4 0	1,0381	1,0381	13,9	16,2

D-WERTE BERECHNET FÜR DIE GITTERKONSTANTE
a = 5,873(2) ANGSTRÖM

Tab. 30: PULVERDATEN VON C) IN2 J SF3 5/500 DEF., ZINKBLENDPHASE (GUINIER) C) K ALPHA 1, GE-GEEICHT A = 5,55758 ANGST.)

H K L	D[DBS] [Å]	D[BER] [Å]	I[DBS]	I[BER]
1 1 1	3,3383	3,3379	100,0	101,4
2 0 0	2,8918	2,8907	2,0	1,0
2 2 0	2,0438	2,0440	77,8	73,0
3 1 1	1,7432	1,7431	48,2	45,2
2 2 2	1,6686	1,6589	0,5	0,2
4 0 0	1,4454	1,4453	13,5	12,6
3 3 1	1,3264	1,3253	20,5	18,3
4 2 0	1,2930	1,2928	0,5	0,3
4 2 2	1,1799	1,1801	26,2	32,5
5 1 1/ 3 3 3	1,1127	1,1125	20,5	20,8
4 4 0	1,0220	1,0220	8,8	12,7

D-WERTE BERECHNET FÜR DIE GITTERKONSTANTE
a = 5,781(1) ANGSTRÖM

Tab. 31:

PULVERDATEN VON CU IN2 CL TE3 5/500 DEF.-CHALKOPYRIT²H.
(GJINIER, CU < ALPHA 1,GE=3EERCHT A = 5,65758 ANGST.)

H K L	[D]BS] [A]	[D]BER] [A]	I[BS]	I[BER]
0 0 2	--	6,1783	--	0,0
1 0 1	5,5328	5,5258	3,2	9,3
1 1 0	4,3687	4,3585	0,3	0,0
1 1 2	3,5707	3,5569	100,0	96,2
1 0 3	3,4299	3,4259	3,5	5,8
2 0 0/ 0 0 4	3,0899	3,0390	3,2	2,6
2 0 2	--	2,7529	--	0,0
2 1 1	2,6965	2,6353	3,7	6,6
1 1 4	2,5231	2,5222	0,1	0,0
2 1 3/ 1 0 5	2,2953	2,2944	3,2	4,3
2 2 0/ 2 0 4	2,1841	2,1342	56,0	68,8
2 2 2/ 0 0 6	--	2,0593	--	0,0
3 0 1	2,0323	2,0313	2,7	2,2
3 1 0	--	1,9537	--	0,0
3 1 2/ 1 1 6	1,8622	1,8527	44,0	42,7
3 0 3/ 2 1 5	1,8424	1,8419	1,5	1,5
2 2 4	1,7837	1,7331	1,1	0,6
2 0 6	--	1,7135	--	0,0
3 2 1/ 1 0 7	1,6976	1,6972	1,1	0,9
3 1 4	--	1,6511	--	0,0
3 2 3/ 3 0 5	1,5813	1,5320	3,2	2,3
4 0 0/ 0 0 8	1,5440	1,5445	14,0	11,8
4 0 2/ 2 2 6	--	1,4984	--	0,0
4 1 1/ 2 1 7	1,4870	1,4375	3,2	2,0
3 3 0/ 1 1 8	--	1,4552	--	0,0
3 3 2/ 3 1 6	1,4171	1,4173	16,6	16,3
4 1 3/ 3 2 5	1,4080	1,4081	2,5	2,4
4 2 0/ 4 0 4/	1,3815	1,3314	1,0	0,6
2 0 8	--	1,3481	--	0,0
4 2 2	--	1,3402	1,0	0,8
3 0 7/ 1 0 9	1,3404	1,3172	--	0,0
3 3 4	--	1,2313	2,0	0,9
4 1 5	1,2807	1,2511	26,5	24,9
4 2 4/ 2 2 8	1,2608	1,2355	--	0,0
4 0 5/ 0 0 10	--	1,2295	2,0	2,1
5 0 1/ 4 3 1/	1,2293	1,2115	--	0,0
3 2 7/ 2 1 9	--	1,1390	13,5	16,7
5 1 0/ 3 1 8	--	1,1888	--	0,0
5 1 2/ 3 3 6/	1,1888	1,1835	1,7	1,1
1 1 10	--	1,1472	--	0,0
4 3 3/ 5 0 3	1,1841	1,1423	2,0	2,5
4 2 6/ 2 0 10	--	1,1279	--	0,0
5 2 1/ 4 1 7/	1,1418	1,1054	1,0	1,3
3 0 9	--	1,0921	12,7	15,2
5 1 4	--	1,0755	--	0,0
5 2 3/ 5 0 5/	1,1054	1,0714	--	0,2
4 3 5/ 1 0 11	--	1,0595	--	0,0
4 4 0/ 4 0 8	1,0926	1,0445	12,7	15,2
4 4 2/ 2 2 10	--	1,0443	--	0,0
3 2 9	--	--	--	--
5 3 0/ 3 3 8	--	--	--	--
5 3 2/ 5 1 6/	1,0445	--	--	--
3 1 10	--	--	--	--

D-WERTE BERECHNET FUER DIE GITTERKONSTANTEN
A = 6,178(3) , C = 12,355(5) ANGSTREEM

Tab. 32:

PULVERDATEN VON CU IN2 BR TE3 5/500 DEF.-CHALKOPYRIT²⁴.
(GJINIER, CU K ALPHA 1, GE-GEZICHT A = 5,65758 ÅNGST.)

H	K	L	D[BS]	[A]	D[BR]	[A]	I[BS]	I[BR]
0	0	2	--		6,1793		--	0,0
1	0	1	5,5311		5,5259		2,0	7,7
1	1	0	4,3708		4,3596		0,9	0,0
1	1	2	3,5700		3,5575		130,0	95,4
1	0	3	3,4280		3,4277		3,5	5,1
2	0	0 / 0 0 4	3,3909		3,0895		4,3	4,3
2	0	2	2,7646		2,7535		0,5	0,0
2	1	1	2,6953		2,6369		6,5	3,9
1	1	4	--		2,5227		--	0,0
2	1	3 / 1 0 5	2,2948		2,2349		2,2	3,8
2	2	0 / 2 0 4	2,1849		2,1347		70,0	67,4
2	2	2 / 0 0 6	--		2,0598		--	0,0
3	0	1	2,0314		2,0317		2,2	2,0
3	1	0	--		1,9541		--	0,0
3	1	2 / 1 1 6	1,8635		1,8581		46,0	42,7
3	0	3 / 2 1 5	1,8422		1,8423		0,5	1,2
2	2	4	1,7841		1,7938		1,0	1,0
2	0	6	--		1,7138		--	0,0
3	2	1 / 1 0 7	--		1,6375		--	0,7
3	1	4	--		1,6515		--	0,0
3	2	3 / 3 0 5	1,5828		1,5323		1,8	2,1
4	0	0 / 0 0 8	1,5442		1,5448		11,4	11,6
2	2	6 / 4 0 2	--		1,4387		--	0,0
4	1	1 / 2 1 7	1,4670		1,4378		1,8	1,8
3	3	0 / 1 1 8	--		1,4565		--	0,0
3	3	2 / 3 1 6	1,4172		1,4175		21,5	16,4
4	1	3 / 3 2 5	1,4079		1,4084		1,8	2,2
4	2	0 / 4 0 4	1,3818		1,3317		1,5	1,2
2	0	8	--					
4	2	2	--		1,3484		--	0,0
3	0	7 / 1 0 9	1,3403		1,3405		1,0	0,7
3	3	4	--		1,3176		--	0,0
4	1	5	--		1,2915		--	0,8
4	2	4 / 2 2 4	1,2615		1,2513		21,5	24,5
4	0	5 / 0 0 10	--		1,2359		--	0,0
5	0	1 / 4 3 1	1,2303		1,2297		2,2	1,9
3	2	7 / 2 1 9	--					
5	1	0 / 3 1 8	--		1,2119		--	0,0
5	1	2 / 3 3 6	1,1893		1,1392		12,2	16,7
1	1	10	--					
5	0	3 / 4 3 3	1,1839		1,1837		1,3	1,0
4	2	6 / 2 0 10	--		1,1475		--	0,0
5	2	1 / 4 1 7	1,1426		1,1425		2,2	2,3
3	0	9	--					
5	1	4	--		1,1282		--	0,0
5	2	3 / 5 0 5	1,1053		1,1054		1,0	1,3
4	3	5 / 1 0 11	--					
4	4	0 / 4 0 8	1,0924		1,0923		12,2	14,9
4	4	2 / 2 2 10	--		1,0757		--	0,0
3	2	9	--		1,0715		--	0,1
5	3	0 / 3 3 8	--		1,0597		--	0,0
5	3	2 / 5 1 6	1,0444		1,0445		21,5	23,7
3	1	10	--					

WERTE BERECHNET FÜR DIE GITTERKONSTANTEN
a = 6,179(2), c = 12,358(4) ÅNGSTRJEM

Tab. 33:

PULVERDATEN VON CU IN2 J TE3 5/500 DEF.-CHALKOPYRITPH.
(GJINIER, CU K ALPHA 1, GE-SCHEIT A = 5,63758 ÅNGST.)

H K L	D[OBS] [Å]	D[BER] [Å]	I[OBS]	I[BER]
0 0 2	--	6,1730	--	0,0
1 0 1	5,5362	5,5213	1,3	1,9
1 1 0	--	4,3550	--	0,0
1 1 2	3,5630	3,5540	100,0	99,5
1 0 3	3,4267	3,4242	0,9	0,6
0 0 4/ 2 0 0	3,0852	3,0855	4,5	6,4
2 0 2	2,7608	2,7507	0,2	0,0
2 1 5	2,6961	2,6741	1,5	0,7
1 1 4	2,5200	2,5201	0,2	0,0
2 1 3/ 1 0 5	2,2942	2,2725	1,5	0,7
2 2 0/ 2 0 4	2,1824	2,1325	72,0	59,6
2 2 2/ 0 0 6	2,0576	2,0377	0,2	0,0
3 0 1	2,0301	2,0297	0,9	0,2
3 1 0	1,9521	1,9521	0,2	0,0
3 1 2	1,8608	1,8512	47,0	45,3
2 1 5/ 3 0 3	1,8404	1,8404	0,9	0,4
2 2 4	1,7817	1,7320	1,8	1,6
2 0 6	--	1,7121	--	0,0
3 2 1/ 1 0 7	1,6957	1,6759	0,2	0,3
3 1 4	--	1,6498	--	0,0
3 2 3/ 3 0 5	1,5808	1,5307	0,5	0,2
4 0 0/ 0 0 8	1,5431	1,5432	12,5	12,5
4 0 2/ 2 2 6	--	1,4972	--	0,0
4 1 1/ 2 1 7	1,4864	1,4863	0,8	0,3
3 3 0/ 1 1 8	--	1,4550	--	0,0
3 3 2/ 3 1 6	1,4161	1,4152	15,5	17,7
4 1 3/ 3 2 5	1,4070	1,4070	0,8	0,2
4 2 0/ 4 0 4/	1,3805	1,3303	1,2	2,1
2 0 8	--	--	--	--
4 2 2	--	1,3471	--	0,0
3 0 7/ 1 0 9	--	1,3391	--	0,1
3 3 4	--	1,3151	--	0,0
4 1 5	--	1,2802	--	0,0
2 2 8/ 4 2 4	1,2599	1,2501	21,5	26,1
4 0 6/ 0 0 10	--	1,2345	--	0,0
2 1 9/ 5 0 1/	1,2283	1,2285	0,8	0,3
4 3 1/ 3 2 7	--	--	--	--
5 1 0/ 3 1 8	--	1,2105	--	0,0
5 1 2/ 3 3 6/	1,1881	1,1380	16,5	18,4
1 1 10	--	--	--	--
5 0 3/ 4 3 3	--	1,1325	--	0,1
4 2 6/ 2 0 10	--	1,1463	--	0,0
5 2 1/ 4 1 7/	--	1,1416	--	0,2
3 0 9	--	--	--	--
5 1 4	--	1,1270	--	0,0
5 2 3/ 5 0 5	--	1,1043	--	0,2
4 3 5/ 1 0 11	--	--	--	--
4 4 0/ 4 0 8	1,0914	1,0912	12,5	16,2
4 4 2/ 2 2 10	--	1,0745	--	0,0
3 2 9	--	1,0705	--	0,1
5 3 0/ 3 3 8	--	1,0587	--	0,1
5 3 2/ 5 1 6/	1,0435	1,0434	21,5	26,4
3 1 10	--	--	--	--

D-WERTE BERECHNET FÜR DIE GITTERKONSTANTEN
A = 6,173(5) , C = 12,345(9) ÅNGSTRÖM

Tab. 34:

PULVERDATEN VON CU IN2 BR SE3 5/500 DEF.-CHALKOPYRIT²⁴.
(GJINIER, CU < ALPHA 1, GE=GEELICHT A = 5,65758 ANGST.)

H K L	D[BS] [A]	D[BR] [A]	I[BS]	I[BR]
0 0 2	--	5,7575	--	0,0
1 0 1	5,1794	5,1586	0,9	1,6
1 1 0	--	4,0782	0,1	0,0
1 1 2	3,3347	3,3299	100,0	98,8
1 0 3	3,1993	3,1392	0,5	0,5
2 0 0/ 0 0 4	2,8873	2,8937	0,2	0,1
2 0 2	--	2,5793	--	0,0
2 1 1	2,5187	2,5171	1,1	0,6
1 1 4	2,3554	2,3346	0,1	0,0
2 1 3/ 1 0 5	2,1423	2,1420	0,9	0,6
2 2 0/ 2 0 4	2,0399	2,0391	77,0	74,5
2 2 2	--	0,0000	6,0	0,0
0 0 1/ 3 0 1	1,8958	1,8363	0,2	0,1
3 1 0	--	1,8238	--	0,0
3 1 2/ 1 1 6	1,7394	1,7390	48,7	45,7
3 0 3/ 2 1 5	1,7195	1,7195	0,2	0,3
2 2 4	--	1,6549	--	0,0
2 0 6	--	1,5796	--	0,0
3 2 1/ 1 0 7	--	1,5945	--	0,2
3 1 4	--	1,5414	--	0,0
3 2 3/ 3 0 5	--	1,4759	--	0,2
4 0 0/ 0 0 8	1,4413	1,4419	8,0	12,7
4 0 2/ 2 2 6	--	1,3388	--	0,0
4 1 1/ 2 1 7	--	1,3386	--	0,2
3 3 0/ 1 1 8	--	1,3594	--	0,0
3 3 2/ 3 1 6	1,3233	1,3232	13,5	17,4
4 1 3/ 3 2 5	--	1,3145	--	0,2
4 2 0/ 4 0 4	--	1,2396	--	0,0
2 0 8	--	--	--	--
4 2 2	--	1,2386	--	0,0
3 0 7/ 1 0 9	--	1,2312	--	0,1
3 3 4	--	1,2296	--	0,0
4 1 5	--	1,1361	--	0,1
4 2 4/ 2 2 8	1,1771	1,1773	24,5	27,3
4 0 6/ 0 0 10	--	1,1535	--	0,0
5 0 1/ 4 3 1	--	1,1478	--	0,2
3 2 7/ 2 1 9	--	--	--	--
5 1 0/ 3 1 8	--	1,1311	--	0,0

D-WERTE BERECHNET FUER DIE GITTERKONSTANTEN
A = 5,767(7) , C = 11,53(1) ANGSTREJM

Tab. 35: PULVERDATEN VON AgIn_2Cl_3 40/500 SPINELLPHASE
(GUINIER, C I K ALPHA 1, GE-GEEICHT A = 5,65758 ÅNGST.)

H K L	D[08S] [Å]	D[BER] [Å]	I[08S]	I[BER]
1 1 1	6,2802	6,2519	20,5	21,2
2 2 0	3,8396	3,8346	28,7	24,8
3 1 1	3,2739	3,2702	100,0	96,1
2 2 2	3,1324	3,1309	7,8	6,5
4 0 0	2,7108	2,7115	28,7	24,2
3 3 1	2,4896	2,4882	1,0	1,9
4 2 2	2,2129	2,2139	7,8	5,3
5 1 1	2,0866	2,0373	35,0	34,1
4 4 0	1,9165	1,9173	54,5	56,5
5 3 1	1,8327	1,8333	2,1	2,7
4 4 2	--	1,8076	--	0,3
6 2 0	1,7153	1,7149	3,5	4,3
5 3 3	1,6543	1,6540	12,0	11,7
6 2 2	1,6350	1,6351	6,1	5,3
4 4 4	1,5660	1,5655	6,1	5,1
7 1 1	1,5182	1,5187	3,5	3,3
6 4 2	1,4499	1,4493	3,8	4,0
7 3 1/ 5 5 3	1,4091	1,4120	14,7	15,1
8 0 0	1,3553	1,3557	7,8	8,6
7 3 3	--	1,3250	--	0,0
6 4 4	--	1,3153	--	0,0
8 2 2/ 5 6 0	1,2780	1,2782	1,1	2,5
7 5 1/ 5 5 5	1,2524	1,2524	11,5	14,5
6 6 2	1,2441	1,2441	0,8	1,5
8 4 0	1,2129	1,2126	6,1	7,4
9 1 1/ 7 5 3	1,1908	1,1905	0,9	1,8
8 4 2	--	1,1834	--	0,2
6 6 4	1,1560	1,1562	0,5	1,2
9 3 1	1,1371	1,1370	11,5	12,8
8 4 4	1,1070	1,1069	27,5	26,9
9 3 3/ 7 7 1/	--	1,0900	--	0,8
7 5 5				
8 6 2/10 2 0	1,0638	1,0635	2,1	3,6
9 5 1/ 7 7 3	1,0488	1,0485	15,5	17,3

D-WERTE BERECHNET FÜR DIE GITTERKONSTANTE
A = 10,846(3) ÅNGSTRÖM

Tab. 36: PULVERDATEN VJN AG IV2 BR S3 40/500 SPINELLPHASE
(GUINIER, C J K ALPHA 1, GEMISCHT A = 5,65758 ANGST.)

H K L	D[DBS] [A]	D[BER] [A]	I[DBS]	I[BER]
1 1 1	2,2669	6,2598	27,4	23,2
2 2 0	3,8355	3,8333	29,5	27,1
3 1 1	3,2728	3,2591	100,0	105,4
2 2 2	3,1302	3,1399	3,1	7,1
4 0 0	2,7116	2,7106	35,2	26,5
3 3 1	2,4873	2,4874	1,0	2,1
4 2 2	2,2126	2,2132	5,5	5,8
3 3 3	2,0871	2,0866	37,5	37,4
4 4 0	1,9173	1,9167	69,5	61,9
5 3 1	1,8331	1,8327	2,8	3,0
4 4 2	--	1,8071	--	0,3
6 2 0	1,7150	1,7143	3,5	4,7
5 3 3	1,6536	1,6534	12,5	12,8
6 2 2	1,6345	1,6346	2,8	5,8
4 4 4	1,5651	1,5650	7,5	5,5
5 5 1	1,5185	1,5182	4,5	3,6
6 4 2	1,4495	1,4489	4,5	4,4
7 3 1/ 5 5 3	1,4119	1,4115	14,5	16,5
8 0 0	1,3558	1,3553	9,2	9,4
7 3 3	--	1,3246	--	0,0
6 4 4	--	1,3148	--	0,0
8 2 2/ 5 6 0	1,2783	1,2778	2,0	2,7
7 5 1/ 5 5 5	1,2524	1,2520	14,5	15,6
6 6 2	--	1,2437	--	1,6
8 4 0	1,2125	1,2122	8,5	8,1
9 1 1/ 7 5 3	1,1908	1,1901	1,5	2,0
8 4 2	--	1,1830	--	0,2
6 6 4	1,1561	1,1558	0,5	1,3
9 3 1	1,1367	1,1366	12,5	14,0
8 4 4	1,1070	1,1066	31,5	29,5
9 3 3/ 7 7 1	1,0900	1,0897	0,5	0,9
7 5 5				
10 2 0/ 8 6 2	1,0636	1,0532	1,0	4,0
9 5 1/ 7 7 3	1,0484	1,0482	18,5	18,9

D-WERTE BERECHNET FUER DIE GITTERKONSTANTE
A = 10,84(1) ANGSTREIM

Tab. 37: PULVERDATEN VON AG IN2 CL SE3 20/500 SPINELLPHASE
(GJINIER, CJ K ALPHA 1, GE=GEZEICHT A = 5,55758 ANGST.)

H	K	L	D[DBS]	[A]	D[BER]	[A]	I[DBS]	I[BER]
1	1	1	6,5436		6,5538		23,5	20,5
2	2	0	4,0089		4,0133		28,5	22,6
3	1	1	3,4228		3,4225		88,0	90,2
2	2	2	3,2745		3,2759		1,1	1,6
4	0	0	2,8363		2,8379		55,0	51,7
3	3	1	2,6041		2,6042		0,9	1,2
4	2	2	2,3152		2,3171		5,5	5,0
5	1	1/ 3 3 3	2,1831		2,1845		31,0	34,9
4	4	0	2,0062		2,0067		100,0	91,3
5	3	1	1,9175		1,9187		3,5	3,1
4	4	2	1,8911		1,8919		0,5	0,3
6	2	0	1,7942		1,7948		1,8	4,0
5	3	3	1,7313		1,7311		7,1	10,7
6	2	2	1,7110		1,7113		0,2	0,3
4	4	4	1,6388		1,6384		14,5	12,2
5	5	1	1,5898		1,5395		2,2	4,4
6	4	2	1,5171		1,5159		3,0	3,8
7	3	1/ 5 5 3	1,4770		1,4778		9,2	15,1
8	0	0	1,4192		1,4189		12,5	13,3
7	3	3	1,3870		1,3368		0,9	0,1
6	4	4	--		1,3755		--	0,0
6	6	2	--		1,3021		--	0,1
8	2	2	1,2692		1,2591		17,2	15,8
7	5	3	1,2460		1,2460		1,5	2,0
8	4	2	--		1,2385		--	0,2
6	6	4	--		1,2101		--	1,1
9	3	1	1,1901		1,1700		12,5	11,8
8	4	4	1,1586		1,1585		38,5	38,7
9	3	3/ 7 7 1	--		1,1409		--	0,7
7	5	5	--		--		--	--
8	6	2/10 2 0	--		1,1131		--	2,9
7	7	3	1,0975		1,0974		20,0	16,6

D-WERTE BERECHNET FUER DIE GITTERKONSTANTE
A = 11,351(6) ANGSTRJEM

Tab. 38: PULVERDATEN VON AG IN2 BR SE3 20/500 SPINELLPHASE
(GUINIER) C) K ALPHA 1,GE=SEEICHT A = 5,55758 ANGST.)

H	K	L	D[BRST] [Å]	D[BER] [Å]	I[BRST]	I[BER]
1	1	1	5,5605	6,5505	18,5	18,3
2	2	0	4,0160	4,0114	25,0	19,9
3	1	1	3,4260	3,4209	83,5	79,6
2	2	2	3,2775	3,2753	4,5	4,8
4	0	0	2,8381	2,8355	59,5	57,0
3	3	1	--	2,6029	--	1,0
4	2	2	2,3158	2,3160	5,5	4,4
5	1	1/ 3 3 3	2,1839	2,1835	31,5	31,0
4	4	0	2,0062	2,0057	130,0	93,8
5	3	1	1,9176	1,9178	2,8	2,8
4	4	2	1,8911	1,8910	0,2	0,3
6	2	0	1,7939	1,7940	2,5	3,6
5	3	3	1,7301	1,7302	9,7	9,1
6	2	2	1,7106	1,7105	0,5	1,4
4	4	4	1,6376	1,6375	13,9	13,9
7	1	1/ 5 5 1	1,5882	1,5387	3,1	4,1
6	4	2	1,5157	1,5152	5,5	3,3
7	3	1/ 5 5 3	1,4770	1,4771	11,2	13,3
8	0	0	1,4182	1,4182	11,2	13,9
7	3	3	1,3861	1,3361	0,2	0,1
6	4	4	--	1,3759	--	0,0
8	2	2/ 5 6 0	1,3372	1,3371	1,8	2,0
7	5	1/ 5 5 5	1,3100	1,3101	9,6	12,0
6	6	2	1,3015	1,3015	0,2	0,2
8	4	0	1,2684	1,2585	15,5	18,2
7	5	3/ 3 1 1	1,2454	1,2454	0,5	1,8
8	4	2	1,2380	1,2379	0,5	0,1
6	6	4	--	1,2095	--	1,0
9	3	1	1,1894	1,1894	8,8	10,5
8	4	4	1,1581	1,1580	39,0	40,5
9	3	3/ 7 7 1	1,1403	1,1403	0,5	0,6
7	5	5				
10	2	0/ 8 6 2	1,1126	1,1126	2,8	2,6
7	7	3	1,0968	1,0958	12,5	15,2

D-WERTE BERECHNET FÜR DIE GITTERKONSTANTE

a = 11,346(4) ÅNGSTRÖM

Tab. 39: PULVERDATEN VON AG 142 J SE3 20/300 SPINELLPHASE
(GUINIER) CU K ALPHA 1, GE-GEEICHT A = 3,66758 ANGST.)

H	K	L	D[OBS] [Å]	D[BER] [Å]	I[OBS]	I[BER]
1	1	1	6,5678	6,5684	19,3	22,5
2	2	0	4,0223	4,0223	22,5	19,9
3	1	1	3,4306	3,4302	83,0	78,2
2	2	2	3,2840	3,2842	9,5	9,6
4	0	0	2,8447	2,8442	72,0	65,7
3	3	1	2,6103	2,6100	0,5	0,4
4	2	2	2,3230	2,3223	6,9	4,1
5	1	1/ 3 3 3	2,1897	2,1895	39,0	34,7
4	4	0	2,0113	2,0111	100,0	101,3
5	3	1	1,9230	1,9230	4,8	3,5
4	4	2	--	1,8961	--	0,4
6	2	0	1,7982	1,7988	3,8	3,3
5	3	3	1,7345	1,7349	9,7	8,2
6	2	2	1,7147	1,7151	2,6	2,9
4	4	4	1,6420	1,6421	17,5	15,5
7	1	1/ 5 5 1	1,5927	1,5931	3,7	5,9
6	4	2	1,5206	1,5203	3,0	3,9
7	3	1/ 5 5 3	1,4813	1,4811	12,5	12,2
8	0	0	1,4220	1,4221	13,9	14,7
7	3	3	1,3900	1,3899	0,5	0,5
6	4	4	--	1,3796	--	0,1
8	2	2/ 6 6 0	1,3408	1,3408	1,4	2,4
7	5	1/ 5 5 5	1,3137	1,3137	10,5	12,5
6	6	2	--	1,3050	--	0,4
8	4	0	1,2721	1,2720	19,5	19,9
9	1	1/ 7 5 3	1,2488	1,2488	1,5	2,7
8	4	2	1,2412	1,2413	0,8	0,2
6	6	4	--	1,2128	--	0,7
9	3	1	1,1927	1,1926	8,2	11,2
8	4	4	1,1611	1,1611	37,5	42,1
9	3	3/ 7 7 1	1,1434	1,1434	0,5	0,8
7	5	5				
8	6	2	1,1156	1,1156	2,1	2,5
7	7	3	1,0998	1,0998	14,5	18,8

D=WERTE BERECHNET FÜR DIE GITTERKONSTANTE
A = 11,378(4) ANGSTROM

Tab. 40: PULVERDATEN VON CuIn_2S_2 SE3 20/500 SPINELLPHASE
(GJIVIER, $\text{Cu} < \text{ALPHA}$ 1, GE-REICHT $\lambda = 5,55750$ ÅNGST.)

H	K	L	D[1BS] [Å]	D[BER] [Å]	I[1BS]	I[BER]
1	1	1	5,5897	6,5338	14,3	13,0
2	2	0	--	4,0318	--	0,0
3	1	1	3,4410	3,4383	10,0	5,4
2	2	2	3,2929	3,2919	38,0	37,5
4	0	0	2,8509	2,8509	23,5	25,6
3	3	1	2,6155	2,6162	3,0	3,9
4	2	2	--	2,3277	--	0,0
5	1	1/ 3 3 3	2,1938	2,1945	5,0	3,3
4	4	0	2,0164	2,0159	130,0	95,0
5	3	1	1,9268	1,9275	1,5	2,6
4	4	2	--	1,9275	--	0,0
6	2	0	--	1,8081	--	0,0
5	3	3	1,7394	1,7390	1,0	0,7
6	2	2	1,7192	1,7192	14,3	15,7
4	4	4	1,6462	1,6460	5,0	6,7
7	1	1/ 5 5 1	1,5980	1,5968	1,0	2,2
7	1	1/ 5 5 1	1,5971	1,5968	1,0	2,2
6	4	2	--	1,5239	--	0,0
7	3	1/ 5 5 3	1,4844	1,4846	1,0	0,9
8	0	0	1,4253	1,4254	14,3	14,4
7	3	3	--	1,3932	--	0,2
6	4	4	--	1,3829	--	0,0
8	2	2/ 5 6 0	--	1,3439	--	0,0
7	5	1/ 5 5 5	1,3170	1,3168	0,7	1,0
6	6	2	1,3080	1,3080	2,5	3,3
8	4	0	1,2749	1,2749	8,3	8,9
9	1	1/ 7 5 3	--	1,2917	--	1,0
8	4	2	--	1,2442	--	0,0
6	6	4	--	1,2155	--	0,0
9	3	1	--	1,1954	--	1,2
8	4	4	1,1637	1,1639	63,0	42,5
9	3	3/ 7 7 1	--	1,1461	--	1,1
7	5	5	--	--	--	--
10	2	0/ 8 6 2	--	1,1182	--	0,0
9	5	1/ 7 7 3	1,1024	1,1024	1,0	1,9

D-WERTE BERECHNET FÜR DIE GITTERKONSTANTE
 $\lambda = 11,424(4)$ ÅNGSTRÖM

Tab. 41: PULVERDATEN VON: AG IN2 CL TE3 40/500 DEF.-NA CL - PHASE
(GJINIER, C) K ALPHA 1, GE-GEEICHT A = 5,59758 ANGST.)

H K L	D[OBS] [Å]	D[BER] [Å]	I[OBS]	I[BER]
1 1 1	3,4807	3,4318	0,5	2,5
2 0 0	3,0163	3,0153	100,0	109,0
2 2 0	2,1321	2,1322	67,0	40,1
3 1 1	--	1,8183	--	0,8
2 2 2	1,7406	1,7409	27,0	28,6
4 0 0	1,5075	1,5077	13,3	13,9
3 3 1	--	1,3335	--	0,3
4 2 0	1,3483	1,3485	33,0	36,6
4 2 2	1,2311	1,2310	27,0	33,3
5 1 1/ 3 3 3	--	1,1505	--	0,3
4 4 0	1,0662	1,0561	12,5	15,0

D-WERTE BERECHNET FÜR DIE GITTERKONSTANTE
A = 5,030(1) ÅNGSTRÖM

Tab. 42: PULVERDATEN VON: AG IN2 BR TE3 40/500 DEF.-NA CL - PHASE
(GJINIER, C) K ALPHA 1, GE-GEEICHT A = 5,59758 ANGST.)

H K L	D[OBS] [Å]	D[BER] [Å]	I[OBS]	I[BER]
1 1 1	3,4874	3,4355	2,5	5,3
2 0 0	3,0188	3,0194	100,0	109,8
2 2 0	2,1346	2,1350	67,0	40,6
3 1 1	1,8205	1,8208	0,7	2,0
2 2 2	1,7432	1,7432	27,0	29,0
4 0 0	1,5096	1,5097	13,9	14,2
3 3 1	--	1,3354	--	0,8
4 2 0	1,3504	1,3503	33,0	37,2
4 2 2	1,2326	1,2327	31,0	34,0
5 1 1/ 3 3 3	--	1,1522	--	0,8
4 4 0	1,0676	1,0575	13,9	15,2

D-WERTE BERECHNET FÜR DIE GITTERKONSTANTE
A = 5,033(1) ÅNGSTRÖM

Tab. 43: PULVERDATEN VON MnIn_2Te_4 (V3)
(GJINIER) $\text{Cu} < \text{Al}$ $\alpha = 5,55758 \text{ \AA}$

H K L		D[OBS] [Å]	D[BER] [Å]	I[OBS]	I[BER]
0 0 2		-	6,1308	-	0,0
1 0 1		5,5328	5,5372	2,9	1,8
1 1 0		4,3750	4,3775	2,0	1,3
1 1 2		3,5756	3,5763	130,0	102,0
1 0 3		3,4345	3,4340	6,2	5,5
2 0 0 / 0 0 4		3,0957	3,0956	6,3	6,2
2 0 2		2,7680	2,7585	3,7	4,1
2 1 1		2,7019	2,7021	8,3	9,6
1 1 4		2,5267	2,5274	3,8	4,1
2 1 3 / 1 0 5		2,3001	2,2992	5,7	6,2
2 2 0 / 2 0 4		2,1902	2,1388	58,5	66,4
2 2 2 / 0 0 6		2,0642	2,0535	2,4	1,9
3 0 1		2,0364	2,0355	4,0	4,5
3 1 0		1,9580	1,9577	2,0	0,4
3 1 2 / 1 1 6		1,8672	1,8565	61,2	40,1
3 0 3 / 2 1 5		1,8457	1,8457	0,5	0,4
2 2 4		1,7870	1,7371	2,0	1,0
2 0 6		1,7170	1,7158	1,0	0,8
3 2 1 / 1 0 7		1,7004	1,7007	2,1	1,0
3 1 4		1,6548	1,6545	2,5	1,6
3 2 3 / 3 0 5		1,5854	1,5353	3,7	3,6
4 0 0 / 0 0 8		1,5481	1,5477	9,7	10,3
4 0 2 / 2 2 6		1,5019	1,5015	1,0	2,3
4 1 1 / 2 1 7		1,4909	1,4905	4,3	3,4
3 3 0 / 1 1 8		1,4591	1,4592	2,2	2,2
3 3 2 / 3 1 6		1,4204	1,4203	15,4	14,3
4 1 3 / 3 2 5		1,4111	1,4110	6,8	5,9
4 2 0 / 4 0 4		1,3842	1,3343	1,5	0,6
2 0 8					
4 2 2		1,3510	1,3509	1,6	0,9
3 0 7 / 1 0 9		1,3426	1,3430	0,4	0,4
3 3 4		1,3200	1,3199	0,7	0,7
4 1 5		1,2839	1,2339	2,3	1,1
4 2 4 / 2 2 8		1,2638	1,2537	22,8	19,7
4 0 6 / 0 0 10		1,2383	1,2382	1,5	1,5
4 3 1 / 3 0 1		1,2319	1,2320	4,2	4,4
3 2 7 / 2 1 9					
5 1 0 / 3 1 8		1,2145	1,2142	2,8	2,6
5 1 2 / 3 3 6		1,1914	1,1916	13,5	12,3
1 1 10					

D-WERTE BERECHNET FÜR DIE GITTERKONSTANTEN
 $a = 6,191(2)$, $c = 12,382(3)$ ÅNSTRÖM

Tab. 44:

PULVERDATEN VAN MN GA2 SE4 (V0)
(GJINIER, CJ K ALPHA 1, GE-GEÏCHT A = 5,55758 ANGST.)

H K L	D[DBS] [A]	D[BER] [A]	I[DBS]	I[BER]
0 0 2	5,3792	5,3302	0,3	0,7
1 0 1	5,0221	5,0205	12,5	10,1
1 1 0	4,0152	4,0137	0,7	0,0
1 1 2	3,2171	3,2171	100,0	105,5
1 0 3	3,0334	3,0321	3,2	1,9
2 0 0	2,8381	2,8381	3,9	3,7
0 0 4	2,5906	2,6901	1,4	1,5
2 0 2	2,5108	2,5103	1,1	0,4
2 1 1	2,4704	2,4707	6,9	3,2
1 1 4	2,2352	2,2345	3,5	1,1
2 1 3	2,0725	2,0721	4,2	2,5
1 0 5	2,0119	2,0123	0,9	0,7
2 2 0	2,0071	2,0069	25,3	25,5
2 0 4	1,9529	1,9524	43,2	45,7
2 2 2	1,8820	1,8303	0,1	0,2
3 0 1	1,8637	1,8535	1,8	0,6
3 1 0/ 0 0 6	1,7936	1,7934	0,9	0,3
3 1 2	1,7028	1,7027	29,0	31,5
3 0 3	1,6735	1,6735	1,5	1,1
2 1 5	1,6411	1,6415	2,0	1,1
1 1 5	1,6372	1,6374	10,1	13,3
2 2 4	1,6083	1,6085	1,1	1,1
2 0 5	1,5159	1,5151	0,3	0,7
3 2 1	1,5580	1,5577	1,3	1,6
3 1 4	1,4930	1,4931	0,9	0,6
1 0 7	1,4838	1,4338	0,4	0,4
3 2 3	1,4415	1,4415	1,5	0,6
3 0 5	1,4211	1,4210	0,4	0,4
4 0 0	1,4190	1,4191	5,5	7,4
4 0 2	--	1,3721	--	0,1
4 1 1	1,3653	1,3655	1,6	1,0
0 0 8	1,3452	1,3450	1,6	3,1
3 3 0/ 2 2 6	1,3371	1,3372	1,2	0,4
2 1 7	1,3150	1,3149	0,5	0,3
3 3 2	1,2983	1,2984	4,9	6,2
4 1 3	1,2853	1,2353	1,0	0,6
1 1 8	1,2752	1,2753	1,0	0,7
4 2 0/ 3 2 5	1,2704	1,2705	2,0	1,0
3 1 5	1,2685	1,2587	11,5	11,6
4 0 4	1,2553	1,2551	0,3	0,5
4 2 2	1,2352	1,2353	0,1	0,1
2 0 8	1,2153	1,2155	0,2	0,4
3 3 4	1,1979	1,1979	0,2	0,3
3 0 7	1,1932	1,1931	0,2	0,1
1 0 9	1,1700	1,1599	0,2	0,2
4 1 5	1,1596	1,1597	1,3	0,8
4 2 4	1,1480	1,1479	18,9	21,2
5 0 1/ 4 3 1	1,1290	1,1290	1,0	1,3
2 2 8	1,1174	1,1173	9,0	10,0
5 1 0/ 4 0 6	1,1127	1,1128	1,0	0,4
3 2 7	1,0998	1,0998	1,2	1,0
5 1 2	1,0903	1,0901	9,5	10,7
5 0 3/ 4 3 3/	1,0824	1,0823	3,5	1,8
2 1 9				
3 1 8/ 0 0 10	1,0764	1,0754	2,5	1,5
3 3 6	1,0724	1,0724	4,3	5,2

5 2 1	1,0490	1,0490	1,0	0,6
1 110	1,0393	1,0393	4,4	5,0
4 2 6	1,0361	1,0350	0,4	0,7
5 1 4	1,0286	1,0285	0,8	0,3
4 1 7	1,0256	1,0255	1,8	0,7

D-WERTE BERECHNET FÜR DIE GITTERKONSTANTEN
 $a = 5,675$, $c = 10,760$ ÅNGSTRÖM

Tab. 45: PULVERDATEN VON Al_2Si_3 40/600 SPINELLPHASE
 (DEBYE-SCHERRER, CU K ALPHA, NI-FILTER)

H K L	D[OBS] [Å]	D[BER] [Å]	I[OBS]	I[BER]
1 1 1	5,7280	5,7230	28,0	28,2
2 2 0	3,4780	3,5040	9,0	6,4
3 1 1	2,9890	2,9880	28,0	28,3
2 2 2	2,8590	2,8510	56,0	55,2
4 0 0	2,4780	2,4780	100,0	87,8
4 2 2	2,0790	2,0320	3,0	1,2
5 1 1/ 3 3 3	1,9100	1,9070	21,0	21,9
4 4 0	1,7550	1,7520	90,0	91,7
5 3 1	1,6760	1,6750	3,4	4,5
4 4 2	1,6540	1,6520	0,1	0,1
6 2 0	1,5970	1,5970	0,1	0,7
5 3 3	1,5100	1,5110	1,7	4,1
6 2 2	1,4940	1,4740	8,4	11,3
4 4 4	1,4310	1,4300	16,5	18,5
7 1 1/ 5 5 1	1,4010	1,3880	3,4	4,9
6 4 2	1,3270	1,3260	1,0	1,0
7 3 1/ 5 5 3	1,2900	1,2900	5,2	5,2
8 0 0	1,2370	1,2390	9,0	18,5

D-WERTE BERECHNET FÜR DIE GITTERKONSTANTE
 $a = 9,94$ ÅNGSTRÖM

Tab. 46: PULVERDATEN VON AL₂SE₃ 63/600 SPINELLPHASE
(DEBYE-SCHERRER, CU K ALPHA, NI-FILTER)

H	K	L	D[OBS] [Å]	D[BER] [Å]	I[OBS]	I[BER]
1	1	1	6,0160	6,0340	8,0	8,3
2	2	0	3,7140	3,6950	1,2	1,3
3	1	1	3,1360	3,1510	4,7	5,0
2	2	2	3,0070	3,0170	100,0	99,8
4	0	0	2,6060	2,6120	90,0	88,8
3	3	1	2,3890	2,3970	0,5	0,4
4	2	2	2,1210	2,1330	5,0	0,2
5	1	1/ 3 3 3	2,0090	2,0110	9,4	8,3
4	4	0	1,8450	1,8470	78,0	74,1
5	3	1	1,7680	1,7560	0,7	1,7
6	2	0	"	1,6520	"	0,1
5	3	3	1,5940	1,5930	0,7	0,8
6	2	2	1,5750	1,5750	38,0	37,5
4	4	4	1,5080	1,5080	21,0	19,7
7	1	1/ 5 5 1	1,4640	1,4630	2,3	3,1
6	4	2	1,3960	1,3960	2,3	0,3
7	3	1/ 5 5 3	1,3640	1,3500	3,5	2,0
8	0	0	1,3070	1,3060	9,3	9,8
7	3	3	1,2760	1,2760	0,5	0,9
8	2	2/ 6 6 0	"	1,2310	"	0,2
7	5	1/ 5 5 5	1,2070	1,2060	0,5	1,8
6	6	2	1,2000	1,1980	9,3	14,4
8	4	0	1,1690	1,1580	17,5	25,0

D-WERTE BERECHNET FUER DIE GITTERKONSTANTE
A = 10,566 ÅNGSTRÖM

Tab.47: PULVERDATEN VON CU IN AL₄ SEB 27/500 SPINELLPHASE
(DEBYE-SCHERRER, CU K ALPHA, NI-FILTER)

H	K	L	D[BS] [Å]	D[BR] [Å]	I[BS]	I[BR]
1	1	1	--	6,1000	--	0,8
2	2	0	3,7260	3,7350	27,0	26,9
3	1	1	3,1770	3,1880	27,0	30,4
2	2	2	3,0360	3,0500	93,0	87,5
4	0	0	2,6350	2,6410	60,0	56,3
3	3	1	2,4190	2,4240	8,5	7,4
4	2	2	2,1580	2,1560	8,5	5,5
5	1	1/ 3 3 3	2,0300	2,0330	20,0	24,1
4	4	0	1,8680	1,8570	100,0	97,1
5	3	1	--	1,7360	--	0,4
4	4	2	1,7590	1,7510	2,5	0,3
6	2	0	1,6690	1,6700	3,5	3,6
5	3	3	1,6070	1,6110	2,5	4,3
6	2	2	1,5920	1,5920	27,0	30,6
4	4	4	1,5250	1,5250	12,0	11,7
7	1	1/ 5 5 1	1,4800	1,4790	5,0	5,2
6	4	2	1,4120	1,4110	6,0	3,7
7	3	1/ 5 5 3	1,3760	1,3750	6,0	5,3
8	0	0	1,3230	1,3200	10,0	12,5
7	3	3	1,2900	1,2910	5,0	3,9
6	4	4	--	1,2310	--	0,1
8	2	2/ 5 6 0	1,2460	1,2450	3,5	2,9
7	5	1/ 5 5 5	1,2190	1,2200	2,5	6,3
6	6	2	1,2130	1,2120	10,0	10,8
8	4	0	1,1830	1,1810	12,0	19,7

D-WERTE BERECHNET FÜR DIE GITTERKONSTANTE

a = 10,452 ÅNGSTRÖM

Tab. 48: PULVERDATEN VON $Ag_2InAl_4Se_8$ 30/500 SPINELLPHASE
(DEBYE-SCHERRER, $Cu K \alpha$, Ni-FILTER)

H K L	D[OBS] [Å]	D[BER] [Å]	I[OBS]	I[BER]
1 1 1	--	6,1740	--	0,4
2 2 0	3,7630	3,7310	36,0	30,4
3 1 1	3,2150	3,2240	36,0	35,7
2 2 2	3,0740	3,0370	77,0	69,4
4 0 0	2,6720	2,6720	47,0	46,5
3 3 1	2,4530	2,4530	8,0	7,0
4 2 2	2,1870	2,1330	6,0	6,5
5 1 1/ 3 3 3	2,0600	2,0580	23,0	24,4
4 4 0	1,8920	1,8700	100,0	92,0
5 3 1	--	1,8070	--	0,6
4 4 2	--	1,7320	--	0,3
6 2 0	1,6940	1,6710	3,0	4,4
5 3 3	1,6250	1,6310	5,0	5,1
6 2 2	1,6170	1,6120	15,0	24,3
4 4 4	1,5490	1,5430	6,0	9,7
7 1 1/ 5 5 1	1,5030	1,4780	3,0	4,7
6 4 2	1,4340	1,4290	5,0	4,8
7 3 1/ 5 5 3	1,3980	1,3920	6,0	5,6
8 0 0	1,3430	1,3370	10,0	11,9
7 3 3	1,3100	1,3070	3,0	3,5
8 2 2/ 5 6 0	1,2670	1,2500	3,0	3,0
7 5 1/ 5 5 5	1,2340	1,2350	8,0	6,9
6 6 2	1,2330	1,2270	8,0	8,5
8 4 0	1,2010	1,1750	8,0	11,1

D-WERTE BERECHNET FUER DIE GITTERKONSTANTE
 $a = 10,675$ ÅNGSTRÖM

Tab. 49: PULVERDATEN VON $Cu_2I_5Te_8$ 30/500 $K\alpha$, HD-PHASE
(DEBYE-SCHERRER, $Cu K \alpha$, Ni-FILTER)

H K L	D[OBS] [Å]	D[BER] [Å]	I[OBS]	I[BER]
1 1 1	3,4960	3,5140	12,0	11,9
2 0 0	3,0300	3,0440	90,0	88,8
2 2 0	2,1470	2,1520	90,0	73,2
3 1 1	1,8320	1,8350	6,0	5,0
2 2 2	1,7550	1,7570	15,0	23,5
4 0 0	1,5210	1,5220	15,0	11,9
3 3 1	1,3970	1,3960	1,5	1,7
4 2 0	1,3620	1,3510	15,0	26,7
4 2 2	1,2440	1,2442	22,5	24,2

D-WERTE BERECHNET FUER DIE GITTERKONSTANTE
 $a = 6,088$ ÅNGSTRÖM

Tab. 50:

F-Werte von MnIn_2Te_4

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	1	0	70	63	-10	1	1	51	49
1	2	0	127	127	-8	1	1	78	70
2	2	0	280	454	-6	1	1	111	97
-1	3	0	77	74	-4	1	1	111	93
1	3	0	80	75	-2	1	1	136	120
2	3	0	15	3	0	1	1	37	29
-2	4	0	57	48	2	1	1	136	120
0	4	0	234	348	4	1	1	96	94
2	4	0	59	49	6	1	1	99	97
4	4	0	235	225	8	1	1	58	70
-3	5	0	30	85	10	1	1	34	47
-1	5	0	16	16	-9	2	1	96	78
1	5	0	16	14	-7	2	1	70	60
3	5	0	32	86	-5	2	1	154	135
5	5	0	47	44	-3	2	1	47	57
-4	6	0	8	5	-1	2	1	135	120
-2	6	0	183	181	1	2	1	143	120
0	6	0	9	10	3	2	1	63	57
2	6	0	194	181	5	2	1	135	134
4	6	0	10	5	7	2	1	54	61
6	6	0	93	92	9	2	1	51	79
-5	7	0	78	76	11	2	1	22	30
-3	7	0	29	28	-10	3	1	46	41
-1	7	0	40	41	-8	3	1	72	63
1	7	0	46	42	-6	3	1	84	63
3	7	0	29	29	-4	3	1	141	119
5	7	0	78	77	-2	3	1	67	57
7	7	0	44	47	0	3	1	120	155
-6	8	0	22	23	2	3	1	65	57
-4	8	0	74	75	4	3	1	124	117
-2	8	0	23	22	6	3	1	96	70
0	8	0	96	99	8	3	1	54	64
2	8	0	25	22	10	3	1	31	41
4	8	0	79	75	-9	4	1	38	32
6	8	0	23	23	-7	4	1	99	84
8	8	0	35	34	-5	4	1	49	57
-7	9	0	53	54	-3	4	1	139	117
-5	9	0	33	37	-1	4	1	101	94
-3	9	0	46	43	1	4	1	109	93
-1	9	0	9	1	3	4	1	129	119
1	9	0	7	0	5	4	1	56	58
3	9	0	51	49	7	4	1	75	85
5	9	0	34	38	9	4	1	28	33
7	9	0	54	54	-10	5	1	31	29
-4	10	0	27	30	-8	5	1	44	37
-2	10	0	32	39	-6	5	1	98	74
0	10	0	27	36	-4	5	1	69	53
2	10	0	38	39	-2	5	1	183	136
4	10	0	30	30	0	5	1	51	69
-3	11	0	12	15	2	5	1	145	136
-1	11	0	12	16	4	5	1	57	57
1	11	0	17	17	6	5	1	68	74
3	11	0	13	17	8	5	1	32	37
5	0	1	69	29	10	5	1	23	29
7	0	1	158	156	-9	6	1	42	39
9	0	1	55	69	-7	6	1	34	29
11	0	1	138	119	-5	6	1	86	74
			46	51	-3	6	1	81	70
			33	55	-1	6	1	96	97
					1	6	1	105	97
					3	6	1	71	69
					5	6	1	58	74
					7	6	1		
					9	6	1		
					11	6	1		
					13	6	1		
					15	6	1		
					17	6	1		
					19	6	1		
					21	6	1		
					23	6	1		
					25	6	1		
					27	6	1		
					29	6	1		
					31	6	1		
					33	6	1		
					35	6	1		
					37	6	1		
					39	6	1		
					41	6	1		
					43	6	1		
					45	6	1		
					47	6	1		
					49	6	1		
					51	6	1		
					53	6	1		
					55	6	1		
					57	6	1		
					59	6	1		
					61	6	1		
					63	6	1		
					65	6	1		
					67	6	1		
					69	6	1		
					71	6	1		
					73	6	1		
					75	6	1		
					77	6	1		
					79	6	1		
					81	6	1		
					83	6	1		
					85	6	1		
					87	6	1		
					89	6	1		
					91	6	1		
					93	6	1		
					95	6	1		
					97	6	1		
					99	6	1		
					101	6	1		
					103	6	1		
					105	6	1		
					107	6	1		
					109	6	1		
					111	6	1		
					113	6	1		
					115	6	1		
					117	6	1		
					119	6	1		
					121	6	1		
					123	6	1		
					125	6	1		
					127	6	1		
					129	6	1		
					131	6	1		
					133	6	1		
					135	6	1		
					137	6	1		
					139	6	1		
					141	6	1		
					143	6	1		
					145	6	1		
					147	6	1		
					149	6	1		
					151	6	1		
					153	6	1		
					155	6	1		
					157	6	1		
					159	6	1		
					161	6	1		
					163	6	1		
					165	6	1		
					167	6	1		
					169	6	1		
					171	6	1		
					173	6	1		
					175	6	1		
					177	6	1		
					179	6	1		
					181	6	1		
					183	6	1		
					185	6	1		
					187	6	1		
					189	6	1		
					191	6	1		
					193	6	1		
					195	6	1		
					197	6	1		
					199	6	1		
					201	6	1		
					203	6	1		
					205	6	1		
					207	6	1		
					209	6	1		
					211	6	1		
					213	6	1		
					215	6	1		
					217	6	1		
					219	6	1		
					221	6	1		
					223	6	1		
					225	6	1		
					227	6	1		
					229	6	1		
					231	6	1		
					233	6	1		
					235	6	1		
					237	6	1		
					239	6	1		
					241	6	1		
					243	6	1		
					245	6	1		
					247	6	1		
					249	6	1		
					251	6	1		
					253	6	1		
					255	6	1		
					257	6	1		
					259	6	1		
					261	6	1		
					263	6	1		
					265	6	1		
					267	6	1		
					269	6	1		
					271	6	1		
					273	6	1		
					275	6	1		
					277	6	1		
					279	6	1		
					281	6	1		
					283	6	1		
					285	6	1		
					287	6	1		
					289	6	1		
					291	6	1		
					293	6	1		
					295	6	1		
					297	6	1		
					299	6	1		
					301	6	1		
					303	6	1		
					305				

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
10	2	2	19	23	1	9	2	53	52	-10	5	3	37	35
-9	3	2	46	40	3	9	2	39	40	-8	5	3	50	53
-7	3	2	106	89	5	9	2	40	43	-6	5	3	43	56
-5	3	2	158	143	7	9	2	20	21	-4	5	3	104	92
-3	3	2	240	233	-4	10	2	38	36	-2	5	3	46	46
-1	3	2	241	294	-2	10	2	21	23	0	5	3	100	113
1	3	2	234	294	0	10	2	6	11	2	5	3	54	46
3	3	2	232	233	2	10	2	24	24	4	5	3	97	93
5	3	2	145	143	4	10	2	34	37	6	5	3	56	56
7	3	2	91	83	-3	11	2	30	31	8	5	3	49	54
9	3	2	33	40	-1	11	2	25	29	10	5	3	31	35
-10	4	2	40	37	1	11	2	28	29	-9	6	3	15	11
-8	4	2	60	51	3	11	2	29	31	-7	6	3	55	49
-6	4	2	80	68	1	0	3	102	93	-5	6	3	62	56
-4	4	2	72	61	3	0	3	18	12	-3	6	3	104	99
-2	4	2	42	77	5	0	3	108	113	-1	6	3	99	111
0	4	2	12	17	7	0	3	36	39	1	6	3	110	111
2	4	2	44	77	9	0	3	53	64	3	6	3	108	90
4	4	2	53	61	11	0	3	14	20	5	6	3	57	56
6	4	2	52	67	-10	1	3	59	61	7	6	3	47	49
8	4	2	44	50	-8	1	3	94	89	9	6	3	11	11
10	4	2	32	36	-6	1	3	117	111	-8	7	3	26	24
-9	5	2	48	43	-4	1	3	133	127	-6	7	3	53	49
-7	5	2	65	56	-2	1	3	76	86	-4	7	3	37	34
-5	5	2	130	109	0	1	3	93	93	-2	7	3	78	83
-3	5	2	159	143	2	1	3	93	86	0	7	3	31	30
-1	5	2	169	183	4	1	3	120	127	2	7	3	24	83
1	5	2	206	183	6	1	3	96	111	4	7	3	35	33
3	5	2	151	143	8	1	3	69	80	6	7	3	47	40
5	5	2	108	100	10	1	3	45	61	8	7	3	23	24
7	5	2	51	50	-9	2	3	30	27	-7	8	3	26	24
9	5	2	39	43	-7	2	3	92	83	-5	8	3	58	54
-8	6	2	52	56	-5	2	3	51	46	-3	8	3	72	71
-6	6	2	72	64	-3	2	3	134	122	-1	8	3	74	80
-4	6	2	78	67	-1	2	3	94	86	1	8	3	92	89
-2	6	2	42	40	1	2	3	97	86	3	8	3	77	71
0	6	2	34	44	3	2	3	130	122	5	8	3	52	53
2	6	2	45	41	5	2	3	45	46	7	8	3	23	24
4	6	2	66	63	7	2	3	74	83	-6	9	3	12	11
6	6	2	50	64	9	2	3	23	24	-4	9	3	50	47
8	6	2	51	56	11	2	3	29	30	-2	9	3	26	28
-7	7	2	57	50	-10	3	3	55	51	0	9	3	48	64
-5	7	2	63	55	-8	3	3	42	71	2	9	3	31	27
-3	7	2	99	88	-6	3	3	113	99	4	9	3	47	47
-1	7	2	87	96	-4	3	3	39	87	6	9	3	9	11
1	7	2	108	95	-2	3	3	131	122	-5	10	3	36	35
3	7	2	90	89	0	3	3	9	12	-3	10	3	48	51
5	7	2	54	56	2	3	3	145	122	-1	10	3	49	61
7	7	2	47	50	4	3	3	39	87	1	10	3	60	61
-8	8	2	51	43	6	3	3	93	99	3	10	3	50	51
-6	8	2	52	56	8	3	3	62	71	5	10	3	34	35
-4	8	2	54	50	10	3	3	41	51	-2	11	3	33	39
-2	8	2	37	37	-9	4	3	51	47	0	11	3	15	20
0	8	2	10	12	-7	4	3	38	33	2	11	3	37	39
2	8	2	40	33	-5	4	3	108	93	0	0	4	106	129
4	8	2	49	51	-3	4	3	74	87	2	0	4	313	456
6	8	2	51	56	-1	4	3	126	127	4	0	4	51	49
8	8	2	44	48	1	4	3	136	127	6	0	4	154	182
-7	9	2	23	21	3	4	3	97	87	8	0	4	21	22
-5	9	2	46	43	5	4	3	94	99	10	0	4	32	39
-3	9	2	42	40	7	4	3	31	34	-9	1	4	29	27
-1	9	2	43	52	9	4	3	43	47	-7	1	4	19	18

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-5	1	4	56	66	-3	7	4	54	64	8	3	5	33	33
-3	1	4	76	73	-1	7	4	17	13	10	3	5	23	27
-1	1	4	110	114	1	7	4	25	18	-9	4	5	59	65
1	1	4	104	114	3	7	4	75	65	-7	4	5	54	59
3	1	4	75	74	5	7	4	42	42	-5	4	5	112	104
5	1	4	59	65	7	7	4	56	64	-3	4	5	49	47
7	1	4	16	18	-6	8	4	57	53	-1	4	5	87	83
9	1	4	22	25	-4	8	4	31	27	1	4	5	30	33
11	1	4	5	3	-2	8	4	78	85	3	4	5	56	48
-10	2	4	36	33	0	8	4	18	22	5	4	5	116	105
-8	2	4	35	37	2	8	4	37	37	7	4	5	51	51
-6	2	4	14	11	4	8	4	33	27	9	4	5	52	66
-4	2	4	245	279	6	8	4	56	53	-8	5	5	40	32
-2	2	4	33	73	-5	9	4	56	52	-6	5	5	37	34
0	2	4	233	455	-3	9	4	19	21	-4	5	5	137	105
2	2	4	76	79	-1	9	4	24	25	-2	5	5	70	74
4	2	4	258	273	1	9	4	27	27	0	5	5	141	153
6	2	4	12	13	3	9	4	22	22	2	5	5	85	74
8	2	4	77	85	5	9	4	55	53	4	5	5	122	104
10	2	4	28	33	-4	10	4	35	34	6	5	5	36	33
-9	3	4	22	22	-2	10	4	31	33	8	5	5	37	33
-7	3	4	73	65	0	10	4	28	39	-9	6	5	25	29
-5	3	4	43	37	2	10	4	56	33	-7	6	5	57	56
-3	3	4	37	35	4	10	4	35	34	-5	6	5	33	33
-1	3	4	74	74	-1	11	4	6	2	-3	6	5	68	71
1	3	4	74	73	1	11	4	5	2	-1	6	5	52	52
3	3	4	135	95	1	0	5	133	104	1	6	5	52	52
5	3	4	38	37	3	0	5	52	53	3	6	5	84	71
7	3	4	62	64	5	0	5	134	153	5	6	5	37	34
9	3	4	22	21	7	0	5	47	79	7	6	5	59	57
-10	4	4	36	34	9	0	5	77	93	9	6	5	20	21
-8	4	4	31	27	11	0	5	29	43	-8	7	5	15	12
-6	4	4	148	139	-10	1	5	30	31	-6	7	5	58	57
-4	4	4	44	23	-8	1	5	47	45	-4	7	5	57	51
-2	4	4	249	279	-6	1	5	57	52	-2	7	5	132	114
0	4	4	50	47	-4	1	5	88	83	0	7	5	59	79
2	4	4	235	279	-2	1	5	49	38	2	7	5	126	115
4	4	4	24	23	0	1	5	101	104	4	7	5	56	59
6	4	4	135	127	2	1	5	45	33	6	7	5	59	59
8	4	4	25	27	4	1	5	37	83	8	7	5	12	12
10	4	4	32	34	6	1	5	68	52	-7	8	5	17	12
-9	5	4	50	53	8	1	5	61	47	-5	8	5	37	33
-7	5	4	46	42	10	1	5	23	30	-3	8	5	32	33
-5	5	4	34	34	-9	2	5	57	54	-1	8	5	42	47
-3	5	4	39	37	-7	2	5	118	115	1	8	5	45	46
-1	5	4	63	65	-5	2	5	78	74	3	8	5	38	33
1	5	4	57	65	-3	2	5	143	137	5	8	5	40	33
3	5	4	43	37	-1	2	5	67	37	7	8	5	17	12
5	5	4	31	34	1	2	5	47	33	-6	9	5	21	21
7	5	4	41	42	3	2	5	137	133	-4	9	5	53	65
9	5	4	53	52	5	2	5	75	74	-2	9	5	48	55
-8	6	4	51	53	7	2	5	139	116	0	9	5	75	93
-6	6	4	29	25	9	2	5	49	55	2	9	5	59	54
-4	6	4	140	129	-10	3	5	26	25	4	9	5	58	65
-2	6	4	24	19	-8	3	5	38	33	6	9	5	23	29
0	6	4	159	182	-6	3	5	77	71	-5	10	5	19	13
2	6	4	14	11	-4	3	5	51	48	-3	10	5	24	27
4	6	4	148	139	-2	3	5	142	138	-1	10	5	24	39
6	6	4	26	25	0	3	5	69	53	1	10	5	28	31
8	6	4	53	53	2	3	5	134	137	3	10	5	28	24
-7	7	4	72	64	4	3	5	53	47	5	10	5	21	18
-5	7	4	45	42	6	3	5	74	71	-2	11	5	44	56

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	11	5	31	47	-4	6	6	68	49	-8	3	7	77	73
2	11	5	54	56	-2	6	6	51	65	-6	3	7	91	87
0	0	6	140	181	0	6	6	17	13	-4	3	7	102	96
2	0	6	59	55	2	6	6	70	65	-2	3	7	58	56
4	0	6	105	109	4	6	6	57	50	0	3	7	75	71
6	0	6	16	13	6	6	6	57	60	2	3	7	59	56
8	0	6	30	30	8	6	6	48	46	4	3	7	112	97
10	0	6	11	8	-7	7	6	22	19	6	3	7	92	87
-9	1	6	44	40	-5	7	6	79	78	8	3	7	74	74
-7	1	6	35	89	-3	7	6	53	59	10	3	7	49	52
-5	1	6	148	143	-1	7	6	85	89	-9	4	7	10	7
-3	1	6	246	235	1	7	6	95	89	-7	4	7	49	45
-1	1	6	248	296	3	7	6	95	58	-5	4	7	53	53
1	1	6	228	296	5	7	6	87	76	-3	4	7	98	97
3	1	6	235	235	7	7	6	21	19	-1	4	7	109	110
5	1	6	147	144	-6	8	6	47	46	1	4	7	101	110
7	1	6	83	89	-4	8	6	46	46	3	4	7	113	96
9	1	6	33	40	-2	8	6	22	24	5	4	7	59	53
-10	2	6	30	21	0	8	6	29	30	7	4	7	47	45
-8	2	6	27	25	2	8	6	27	25	9	4	7	10	7
-6	2	6	69	65	4	8	6	52	47	-8	5	7	68	48
-4	2	6	48	43	6	8	6	49	46	-6	5	7	45	63
-2	2	6	137	140	-5	9	6	17	16	-4	5	7	50	53
0	2	6	59	56	-3	9	6	53	54	-2	5	7	67	67
2	2	6	133	140	-1	9	6	33	40	0	5	7	5	1
4	2	6	49	42	1	9	6	38	40	2	5	7	79	67
6	2	6	45	65	3	9	6	54	54	4	5	7	61	53
8	2	6	25	24	5	9	6	18	16	6	5	7	73	64
10	2	6	21	20	-4	10	6	27	30	8	5	7	52	49
-9	3	6	57	54	-2	10	6	18	20	-7	6	7	29	28
-7	3	6	62	58	0	10	6	8	8	-5	6	7	64	64
-5	3	6	143	137	2	10	6	21	21	-3	6	7	78	87
-3	3	6	140	175	4	10	6	32	31	-1	6	7	103	110
-1	3	6	221	235	-1	11	6	25	31	1	6	7	101	110
1	3	6	213	235	1	11	6	28	31	3	6	7	99	87
3	3	6	205	175	1	0	7	42	41	5	6	7	72	63
5	3	6	152	137	3	0	7	77	71	7	6	7	33	28
7	3	6	67	59	5	0	7	4	1	9	6	7	18	21
9	3	6	53	54	7	0	7	50	51	-8	7	7	28	28
-10	4	6	33	31	9	0	7	9	7	-6	7	7	26	28
-8	4	6	51	47	-10	1	7	54	62	-4	7	7	41	45
-6	4	6	53	50	-8	1	7	92	88	-2	7	7	17	16
-4	4	6	85	86	-6	1	7	116	110	0	7	7	49	51
-2	4	6	45	42	-4	1	7	119	110	2	7	7	17	16
0	4	6	100	109	-2	1	7	96	90	4	7	7	51	45
2	4	6	50	43	0	1	7	44	41	6	7	7	29	28
4	4	6	99	86	2	1	7	85	90	8	7	7	28	29
6	4	6	53	49	4	1	7	117	110	-7	8	7	29	29
8	4	6	49	46	6	1	7	106	110	-5	8	7	47	40
10	4	6	30	30	8	1	7	80	88	-3	8	7	64	74
-9	5	6	16	16	10	1	7	53	62	-1	8	7	78	88
-7	5	6	91	76	-9	2	7	35	34	1	8	7	81	88
-5	5	6	75	70	-7	2	7	19	16	3	8	7	81	73
-3	5	6	132	137	-5	2	7	74	67	5	8	7	53	43
-1	5	6	140	144	-3	2	7	51	56	7	8	7	29	28
1	5	6	139	143	-1	2	7	93	90	-6	9	7	19	21
3	5	6	154	137	1	2	7	87	90	-4	9	7	7	7
5	5	6	84	70	3	2	7	63	56	-2	9	7	29	34
7	5	6	83	75	5	2	7	76	67	0	9	7	13	7
9	5	6	16	16	7	2	7	17	16	2	9	7	35	34
-8	6	6	47	46	9	2	7	32	34	4	9	7	11	7
-6	6	6	54	60	-10	3	7	51	52	6	9	7	20	21

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-3	10	7	45	52	-4	5	8	31	30	2	3	9	38	42
-1	10	7	51	62	-2	5	8	127	131	4	3	9	27	81
1	10	7	54	62	2	5	8	128	131	6	3	9	18	14
3	10	7	53	52	4	5	8	36	30	8	3	9	20	23
0	0	8	248	353	6	6	8	49	75	10	3	9	11	11
2	0	8	51	53	8	6	8	36	33	-9	4	9	43	37
4	0	8	225	225	-7	7	8	33	33	-7	4	9	31	73
6	0	8	8	4	-5	7	8	55	57	-5	4	9	40	45
8	0	8	73	75	-3	7	8	26	20	-3	4	9	82	81
10	0	8	30	30	-1	7	8	30	41	-1	4	9	21	17
-9	1	8	10	4	1	7	8	38	42	1	4	9	23	17
-7	1	8	43	42	3	7	8	35	20	3	4	9	35	82
-5	1	8	56	62	5	7	8	46	57	5	4	9	52	46
-3	1	8	113	110	7	7	8	34	33	7	4	9	46	77
-1	1	8	122	134	-6	8	8	33	33	9	4	9	40	33
1	1	8	109	134	-4	8	8	57	62	-8	5	9	10	7
3	1	8	107	110	-2	8	8	26	25	-6	5	9	58	56
5	1	8	44	62	0	9	8	49	75	-4	5	9	46	46
7	1	8	61	41	2	9	8	28	27	-2	5	9	116	113
9	1	8	8	9	4	8	8	72	63	0	5	9	72	73
-10	2	8	35	34	6	8	8	38	33	2	5	9	120	113
-8	2	8	30	27	-5	9	8	22	25	4	5	9	50	45
-6	2	8	141	131	-3	9	8	32	35	6	5	9	43	55
-4	2	8	30	25	-1	9	8	6	3	8	5	9	9	7
-2	2	8	254	282	1	9	8	7	3	-7	5	9	25	24
0	2	8	56	53	3	9	8	40	36	-5	5	9	56	55
2	2	8	234	282	5	9	8	26	25	-3	5	9	15	14
4	2	8	39	25	-2	10	8	27	34	-1	5	9	36	37
6	2	8	141	131	0	10	8	26	30	1	5	9	37	37
8	2	8	28	25	2	10	8	37	34	3	5	9	17	15
10	2	8	31	34	1	0	9	14	9	5	5	9	44	56
-9	3	8	39	35	3	0	9	115	122	7	6	9	26	24
-7	3	8	32	29	5	0	9	75	75	-6	7	9	24	24
-5	3	8	30	75	7	0	9	108	113	-4	7	9	72	79
-3	3	8	30	79	9	0	9	55	57	-2	7	9	60	65
-1	3	8	103	110	-10	1	9	13	14	0	7	9	105	113
1	3	8	39	110	-8	1	9	19	15	2	7	9	47	65
3	3	8	94	73	-6	1	9	44	37	4	7	9	88	73
5	3	8	46	75	-4	1	9	22	17	6	7	9	26	24
7	3	8	34	29	-2	1	9	73	70	-5	8	9	2	7
9	3	8	37	35	0	1	9	17	9	-3	8	9	26	23
-8	4	8	59	63	2	1	9	53	70	-1	8	9	16	15
-6	4	8	36	30	4	1	9	22	17	1	8	9	17	16
-4	4	8	155	159	6	1	9	40	37	3	8	9	31	28
-2	4	8	26	25	8	1	9	17	15	5	8	9	8	7
0	4	8	217	223	10	1	9	13	14	-4	9	9	34	33
2	4	8	30	25	-9	2	9	93	73	-2	9	9	58	73
4	4	8	185	159	-7	2	9	72	65	0	9	9	53	57
6	4	8	37	30	-5	2	9	127	113	2	9	9	78	75
8	4	8	59	62	-3	2	9	41	42	4	9	9	42	37
-9	5	8	25	25	-1	2	9	72	70	-3	10	9	10	11
-7	5	8	52	57	1	2	9	48	70	-1	10	9	10	14
-5	5	8	42	42	3	2	9	44	43	1	10	9	11	14
-3	5	8	72	75	5	2	9	129	113	3	10	9	12	11
-1	5	8	51	62	7	2	9	70	64	0	0	10	32	101
1	5	8	56	62	9	2	9	75	71	2	0	10	123	157
3	5	8	36	75	-10	3	9	15	11	4	0	10	59	53
5	5	8	48	42	-8	3	9	33	23	6	0	10	64	67
7	5	8	45	57	-6	3	9	18	15	8	0	10	12	5
9	5	8	25	25	-4	3	9	72	82	10	0	10	21	9
-8	5	8	36	33	-2	3	9	41	43	-9	1	10	47	44
-6	5	8	78	75	0	3	9	124	122	-7	1	10	50	55

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-5	1	10	120	111	7	7	10	57	60	-2	5	11	34	35
-3	1	10	150	145	-6	8	10	36	35	0	5	11	26	23
-1	1	10	172	187	-4	8	10	25	23	2	5	11	34	35
1	1	10	157	187	-2	8	10	31	33	4	5	11	53	48
3	1	10	141	145	0	8	10	5	5	6	5	11	56	49
5	1	10	121	110	2	8	10	35	34	8	5	11	47	43
7	1	10	56	56	4	8	10	31	29	-7	6	11	28	27
9	1	10	41	43	6	8	10	40	35	-5	6	11	49	49
-10	2	10	16	14	-5	9	10	47	51	-3	6	11	67	73
-8	2	10	38	34	-3	9	10	13	15	-1	6	11	34	83
-6	2	10	36	33	-1	9	10	40	43	1	6	11	82	88
-4	2	10	108	104	1	9	10	40	44	3	6	11	76	72
-2	2	10	78	73	3	9	10	17	15	5	6	11	55	49
0	2	10	139	157	5	9	10	56	51	7	6	11	28	25
2	2	10	70	73	-2	10	10	15	13	-6	7	11	25	25
4	2	10	107	104	2	10	10	13	14	-4	7	11	27	25
6	2	10	35	32	1	0	11	36	35	-2	7	11	19	20
8	2	10	35	33	3	0	11	31	31	0	7	11	17	13
10	2	10	13	13	5	0	11	27	23	2	7	11	21	21
-9	3	10	18	15	7	0	11	18	18	4	7	11	29	25
-7	3	10	36	75	9	0	11	11	12	6	7	11	28	27
-5	3	10	31	71	-8	1	11	95	74	-5	8	11	39	43
-3	3	10	140	133	-6	1	11	94	85	-3	8	11	53	62
-1	3	10	146	145	-4	1	11	93	85	-1	8	11	70	74
1	3	10	140	145	-2	1	11	61	62	1	8	11	70	74
3	3	10	149	139	0	1	11	37	35	3	8	11	43	62
5	3	10	35	72	2	1	11	54	61	5	8	11	45	42
7	3	10	56	75	4	1	11	37	87	-4	9	11	8	11
9	3	10	16	15	6	1	11	92	89	-2	9	11	10	13
-8	4	10	31	29	8	1	11	73	74	0	9	11	10	12
-6	4	10	52	57	-9	2	11	13	13	2	9	11	15	13
-4	4	10	50	47	-7	2	11	24	21	4	9	11	12	12
-2	4	10	98	104	-5	2	11	39	35	-1	10	11	45	53
0	4	10	57	59	-3	2	11	51	51	1	10	11	49	54
2	4	10	96	104	-1	2	11	52	61	0	0	12	21	17
4	4	10	54	47	1	2	11	61	62	2	0	12	155	187
6	4	10	45	57	3	2	11	52	50	4	0	12	7	1
8	4	10	30	28	5	2	11	38	35	6	0	12	95	95
-7	5	10	22	21	7	2	11	25	20	8	0	12	23	22
-5	5	10	99	92	9	2	11	14	13	-9	1	12	20	17
-3	5	10	70	72	-8	3	11	69	62	-7	1	12	33	32
-1	5	10	110	110	-6	3	11	80	72	-5	1	12	70	69
1	5	10	106	111	-4	3	11	74	71	-3	1	12	94	101
3	5	10	81	71	-2	3	11	54	50	-1	1	12	116	123
5	5	10	109	92	0	3	11	33	31	1	1	12	110	123
7	5	10	25	21	2	3	11	48	51	3	1	12	99	101
-8	6	10	40	35	4	3	11	80	71	5	1	12	69	60
-6	6	10	37	37	6	3	11	40	73	7	1	12	32	32
-4	6	10	54	57	8	3	11	55	62	9	1	12	17	17
-2	6	10	31	32	-9	4	11	10	12	-8	2	12	60	54
0	6	10	53	67	-7	4	11	27	25	-6	2	12	26	23
2	6	10	32	33	-5	4	11	51	43	-4	2	12	143	133
4	6	10	65	57	-3	4	11	69	71	-2	2	12	15	13
6	6	10	42	37	-1	4	11	87	87	0	2	12	175	187
8	6	10	40	35	1	4	11	81	85	2	2	12	20	13
-7	7	10	52	60	3	4	11	73	71	4	2	12	142	133
-5	7	10	30	21	5	4	11	53	45	6	2	12	28	23
-3	7	10	49	75	7	4	11	29	25	8	2	12	56	54
-1	7	10	54	56	9	4	11	12	11	-9	3	12	10	11
1	7	10	53	55	-8	5	11	47	42	-7	3	12	46	41
3	7	10	85	75	-6	5	11	52	49	-5	3	12	57	52
5	7	10	33	21	-4	5	11	47	46	-3	3	12	83	89

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-1	3	12	97	101	-1	3	13	14	17
1	3	12	91	101	1	3	13	17	17
3	3	12	98	89	3	3	13	9	8
5	3	12	58	52	-2	9	13	36	41
7	3	12	46	41	0	9	13	58	67
9	3	12	16	11	2	9	13	41	41
-8	4	12	38	33					
-6	4	12	49	77					
-4	4	12	31	27					
-2	4	12	131	133					
0	4	12	10	1					
2	4	12	130	133					
4	4	12	33	29					
6	4	12	32	77					
8	4	12	37	33					
-7	5	12	28	24					
-5	5	12	55	53					
-3	5	12	49	52					
-1	5	12	45	60					
1	5	12	44	67					
3	5	12	53	52					
5	5	12	51	53					
7	5	12	27	24					
-6	5	12	39	31					
-4	5	12	72	77					
-2	5	12	22	23					
2	5	12	24	23					
4	5	12	37	77					
6	5	12	42	39					
-5	7	12	23	24					
-3	7	12	38	41					
-1	7	12	30	32					
1	7	12	30	32					
3	7	12	43	41					
5	7	12	30	24					
-4	8	12	30	33					
-2	8	12	48	54					
0	8	12	21	22					
2	8	12	55	54					
4	8	12	35	33					
-3	9	12	4	11					
-1	9	12	14	17					
1	9	12	17	17					
3	9	12	7	11					
-6	5	13	20	13					
-4	5	13	45	63					
-7	6	13	42	37					
-5	5	13	19	17					
-3	5	13	37	37					
-1	4	13	15	15					
1	4	13	15	14					
3	5	13	42	41					
5	5	13	10	13					
7	5	13	43	41					
-6	7	13	39	41					
-4	7	13	33	35					
-2	7	13	73	79					
0	7	13	51	56					
2	7	13	79	79					
4	7	13	38	35					
6	7	13	42	39					
-3	8	13	10	9					

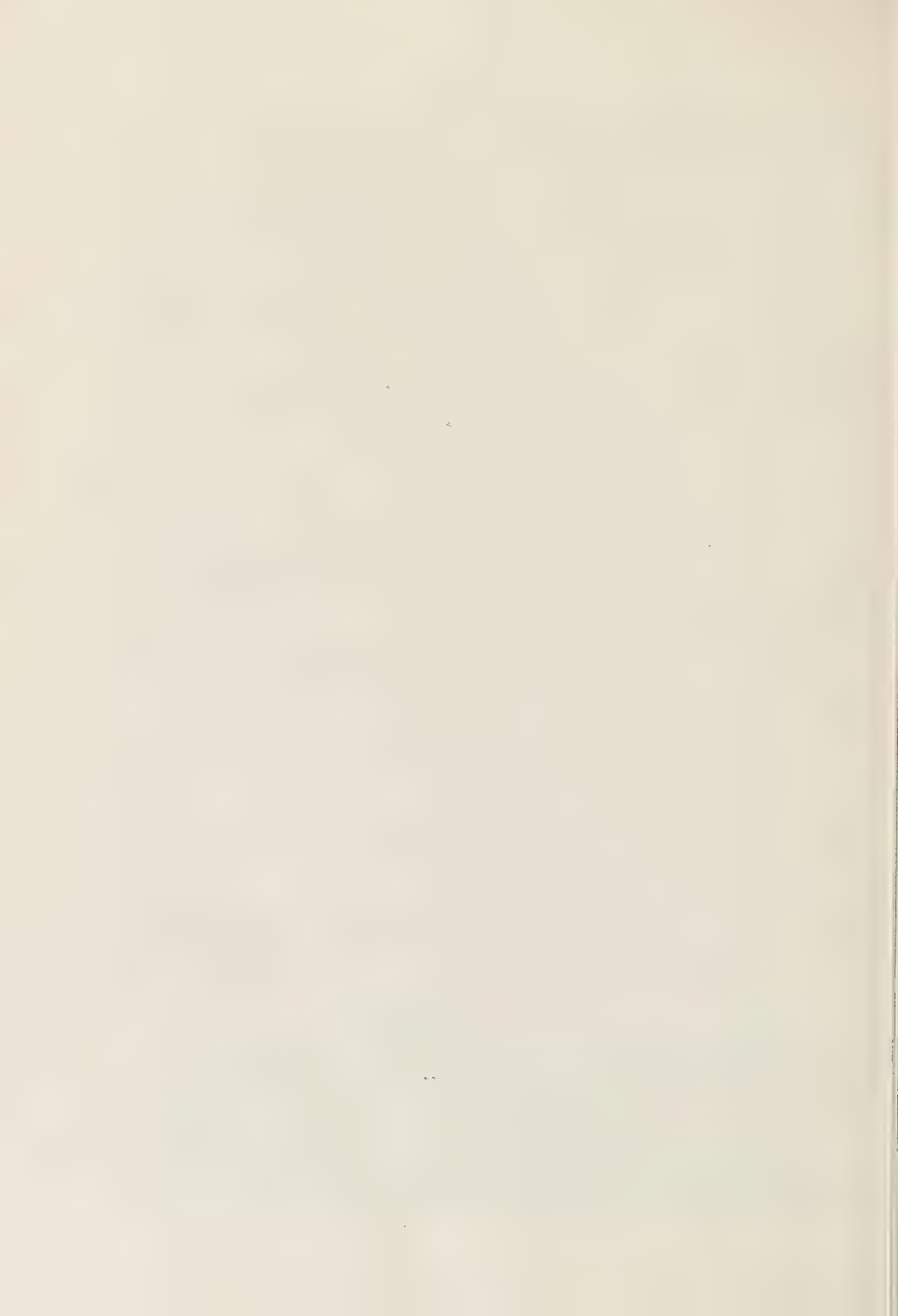


C 4. LITERATURVERZEICHNIS

1. ALLRED A.L. u. ROCHOW E.G., J. inorg. nuclear Chem. 5, 269 (1958).
2. ARLETT R.H. u. ROBBINS M., Amer. Ceram. Soc. Bull. 1134 (1968).
3. BECKER W., Diss. Univ. München (1969).
4. BORG Y. u. SMITH D.K., J. Phys. Chem. Solids 28, 49 (1967).
5. BORN M. u. MAYER J.E., Z. Physik 75, 1 (1932).
6. BRESCH A. u. MATOSI F., Z. Naturforschg. 21a, 465 (1966).
7. BRICE J.C., NEWMAN P.C. u. WRIGHT H.C., Brit. J. Appl. Phys. 9, 110 (1958).
8. BRIDGMANN P.W., Collected Experimental Papers (7 Vols.), Havard University Press (1964).
9. CHEMIKERALENDER, Springer-Verlag 1966, S. 92.
10. DACHILLE F. u. ROY R.; in: de BOER J.H. (Ed.), Reaktivty of Solids, Elsevier, Amsterdam 1961, S. 502.
11. DONOHUE P.C., J. Solid State Chem. 2, 6 (1970).
12. DOTZEL P., FRANKE E., SCHÄFER H. u. SCHÖN G., Z. Naturforschg., erscheint demnächst (1975).
13. ENGERT G., Diss. Univ. München (1971).
14. FLAHAUT J., Ann. Chimie 7, 632 (1952).
15. FRANKE E., Diss. Univ. München (1972).
16. GEIERSBERGER K. u. GALSTER H., Angew. Chem. 64, 81 (1952).
17. GLASSER F.P. u. DENT GLASSER L.S., J. Amer. Ceram. Soc. 46, 377 (1963).
18. GOODYEAR J. u. STEIGMANN G.A., Acta Cryst. 16, 946 (1963).
19. HAHN H., Z. anorg. Chem. 259, 135 (1949).
20. HAHN H. u. KLINGLER W., Z. anorg. Chem. 260, 97 (1949).
21. HAHN H. u. KLINGLER W., Z. anorg. Chem. 263, 177 (1950).
22. HAHN H., Angew. Chem. 64, 203 (1952).
23. HAHN H., FRANK G., KLINGLER W., MEYER A.-D. u. STÖRGER G., Z. anorg. allg. Chem. 271, 153 (1953).
24. HAHN H. u. FRANK G., Z. anorg. allg. Chem. 278, 333 (1955).
25. HAHN H., FRANK G., KLINGLER W., STÖRGER A.-D. und STÖRGER G., Z. anorg. allg. Chem. 279, 241 (1955).
26. HAHN H., FRANK G. u. KLINGLER W., Z. anorg. allg. Chem. 279, 271 (1955).
27. HAHN H. u. FRANK G., Naturwissensch. 44, 533 (1957).
28. HAHN H. u. NICKELS W., Z. anorg. allg. Chem. 303, 107 (1960).

29. HAHN H. u. NICKELS W., Z. anorg. allg. Chem. 304, 100 (1960).
30. HAHN H. u. NICKELS W., Z. anorg. allg. Chem. 314, 303 (1962).
31. HAHN H. u. NICKELS W., Z. anorg. allg. Chem. 314, 307 (1962).
32. HAHN H. u. KATSCHER H., Z. anorg. allg. Chem. 312, 85 (1963).
33. HALL H.T., Rev. Sci. Instrum. 31, 125 (1960).
34. HINZE E., High Temperature - High Pressure 1, 53 (1969).
35. HINZE E. u. NEUHAUS A., Naturw. 56, 36 (1969).
36. HÜBNER H.-J., Fortgeschrittenenarbeit 1970.
37. JUNOD P., KILCHER E. u. WULLSCHLEGER J., Helv. Phys. Acta 44(5), 563 (1971).
38. KENNEDY J.H., J. Phys. Chem. 74(10), 2174 (1970).
39. KETTMANN G., Z. Physik 53, 199 (1929).
40. KLEMM W. u. DIRKS F., Z. anorg. Ch. 219, 43 (1934).
41. KLEMM W. u. v. VOGEL H.U., Z. anorg. Chem., 219, 45 (1934).
42. LIKFORMAN A., MESSIN D., GUITTARD M. u. FLAHAUT J.,
Compt. rend. 274, C, 378 (1972).
43. LOTGERING F.K. u. van der STEEN G.H.A.M., Solid State Commun. 9, 1741 (1971).
44. MIYATANI K., WADA Y. u. OKAMOTO F., J. phys. Soc. Japan 25, 369 (1968).
45. MIYAZAWA A. u. SUGAIKE S., J. phys. Soc. Japan 12, 312 (1957).
46. MONCHOT H., Zulassungsarbeit Univ. München (1975).
47. MOOSER E. u. PEARSON W.B., Acta Krist. 12, 1015 (1959).
48. NELSON J.B. u. RILEY D.P., Proc. Phys. Soc. 57, 160 (1945).
49. NEWMAN P.C. u. CUNDALL J.A., Nature 200, 876 (1963).
50. NITSCHKE R., J. Phys. Chem. Solids, Suppl. No. 1, 215 (1967).
51. O'NEILL J.M., Analyt. Chemistry 38(10), 1331 (1966).
52. PALATNIK L.S. u. ROGACHEVA E.J., Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan.
Materialy 2(3), 478 (1966).
53. PARTHÉ E., Übersichtskap.: Crystal Chemistry of tetrahedral Structures,
Gordon and Beach (1964).
54. PHILLIPS J.C., J. Phys. Chem. Solids 35, 1205 (1974).
55. PISTORIUS C.W.F.T., RAPOPORT E. u. CLARK J.B., Rev. Sci. Instr. 38, 1741 (1967).
56. POPOVIC S., CELUSTKA B. u. BIDJEN J., Phys. Status Solidi A 6(1), 301 (1971).
57. RANGE K.-J. u. KEUBLER M., persönliche Mitteilung.
58. RANGE K.-J., BECKER W. u. WEISS A., Z. Naturforsch. 23b, 1009 (1968).
59. RANGE K.-J., ENGERT G., ENGELS J. u. WEISS A., Z. Naturforschg. 23b, 1008
(1968).

60. RANGE K.-J., KEUBLER M. u. WEISS A., Z. Naturforschg. 24b, 1653 (1969).
61. RANGE K.-J., Chemikerzeitung 95, 3 (1971).
62. RANGE K.-J. u. HÜBNER H.J., Z. Naturforsch. 28b, 359 (1973).
63. RANGE K.-J. u. HÜBNER H.-J., Z. Naturforsch. 28b, 355 (1973).
64. RANGF K.-J. u. HÜBNER H., Papers Abstracts 12, Annual Meeting of the European High Pressure Research Group, Marburg/Lahn.
65. RANGE K.-J. u. HÜBNER H.-J., Z. Naturforschg., erscheint demnächst (1975).
66. ROBBINS M. u. DARCY L., J. Phys. Chem. Solids 27, 741 (1966).
67. ROBBINS M., BALTZER P.K. u. LOPATIN E., J. appl. Physics 39(2), 662 (1968).
68. ROBBINS M. u. MIKSOVSKY M.A., Mater. Res. Bull. 6, 359 (1971).
69. ROBBINS M., (RCA Corp.) U.S. 3.676.082 (1972).
70. ROBERTS C., Hel. phys. A9, 412 (1936).
71. ROOS G., EULENBERGER G. u. HAHN H., Naturwiss. 59, 363 (1972).
72. SAGEL K., Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse 1958, S. 77.
73. SCHÄFER H., SCHÄFER G. u. WEISS A., Z. anorg. allg. Chem. 325, 77 (1963).
74. SCHNEIDER A. u. GATTOW G., Z. anorg. allg. Chem. 277, 49 (1954).
75. SEMILETOV S.A., Soviet Physics Doklady 6, 189 (1961).
76. STEIGMANN G.A. u. GOODYEAR J., Acta crystallogr. 20, 617 (1966).
77. STEIGMANN G.A., Acta crystallogr. 23, 142 (1967).
78. STRAUMANIS M.E. u. ABA E.Z., J. appl. Physics 23, 330 (1952).
79. TAMMANN G., Die Aggregatzustände, Leipzig (1923).
80. TAMMANN G., Kristallisieren und Schmelzer, Leipzig (1923).
81. TAYLOR A. u. SINCLAIR H., Proc. Phys. Soc. 57, 108 (1945) - 57, 126 (1945).
82. THIEL A., Z. anorg. Chem. 40, 327 (1904).
83. THIEL A. u. KOELSCH H., Z. anorg. Chem. 66, 302 (1910).
84. TRESSLER R.E. u. STUBICAN V.S., Nat. Bur. Stand. (U.S.), Spez. Publ. 364, 695 (1972).
85. Van LUNDUYT, HATWELL H. u. AMELINCKX S., Mat. Res. Bull. 3(6), 519 (1968).
86. VERKELIS J., Fiz. Tverd. Tela 14(6), 1676 (1972).
87. WADDINGTON T.C., Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1, 157 (1956).
88. WELLS A.F., Struktural Inorganic Chemistry, Oxford at the Clarendon Press (1962).
89. de WOLFF P.M., Acta Cryst. 10, 590 (1957).
90. WOOLEY J.C., PAMPLIN B.R. u. HOMES P.J., J. Less Common Metals 1, 352 (1959).
91. ZINTL E. u. WOLTERS DORF G., Z. Elektrochemie 41, 876 (1935).



Lebenslauf

Heinz-Joachim Hübner

geboren am 13. 1. 1947 in Kronberg (Taunus)

Eltern: Friedrich Hübner, Umschüler
Charlotte Hübner, geb. Grün

Ausbildung:

1953 - 1958 Evangelische Volksschule Pfersee
in Augsburg

1958 - 1967 Oberrealschule mit Schülerheim
in Hohenschwangau

Juli 1967 Reifeprüfung

1967 - 1972 Studium der Chemie an der Ludwig-
Maximilians-Universität München

Oktober 1969 Diplom-Vorprüfung

September 1971 Diplom-Hauptprüfung

Oktober 1971 - September 1972 Diplomarbeit bei Priv.-Doz.
K.-J. Range, München

Oktober 1972 - Juni 1975 Anfertigung der vorliegenden Disser-
tationsarbeit am Institut für Anorga-
nische Chemie der Universität München

